

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**CINTHIA BACILLA KOWALEWSKI DE SOUZA ARAUJO**

**ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE FASES DO SISTEMA CO<sub>2</sub> /ÓLEO MARLIM.**

**CURITIBA**

**2013**

**CINTHIA BACILLA KOWALEWSKI DE SOUZA ARAUJO**

**ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE FASES DO SISTEMA CO<sub>2</sub> /ÓLEO MARLIM.**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná como requisito parcial para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Papa Matar Ndiaye

Coorientador: Prof. Dr. Marcos Lúcio Corazza

**CURITIBA**

**2013**

## **DEDICO ESTE TRABALHO**

Ao meu marido e companheiro Fabiano Sponholz Araujo, por todo o seu amor e principalmente pelo grande incentivo e compreensão, que foram fundamentais para a realização deste trabalho.

Ao meu coorientador Marcos Lúcio Corazza e ao meu orientador e amigo Papa Matar Ndiaye pela confiança, pela oportunidade para a realização deste trabalho, por estar sempre disposto a ajudar e por mostrar como se faz ciência.

Aos colegas de laboratório do Lacta (Laboratório de Termodinâmica Aplicada), à minha colega e amiga Valéria Graeser, ao Programa de Demanda Social da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>1</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>3</b>
<b>LISTA DE SIGLAS.....</b>	<b>4</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>5</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>6</b>
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>7</b>
1.1 JUSTIFICATIVA.....	8
1.2 OBJETIVO.....	9
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>10</b>
2.1 ESTUDO EXPERIMENTAL.....	19
2.2 MODELOS TERMODINÂMICOS.....	23
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>27</b>
3.1 DESCRIÇÃO DO APARATO EXPERIMENTAL.....	28
3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	35
3.3 COMENTÁRIOS.....	37
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>38</b>
4.1 PARTE EXPERIMENTAL.....	38
4.2 MODELAGEM TERMODINÂMICA.....	45
4.2.1 ABORDAGEM COMPOSICIONAL.....	46
4.2.2 ABORDAGEM GLOBAL.....	47
<b>5. CONCLUSÕES.....</b>	<b>52</b>
<b>6. SUGESTÕES.....</b>	<b>52</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>53</b>
<b>APÊNDICE A .....</b>	<b>55</b>

## Lista de Figuras

Figura 1.1 Histórico de Produção de Weyburn no Canadá.....	7
Figura 2.1 Diagrama P-T de reservatórios de “Black oil” .....	10
Figura 2.2 Diagrama P-T de reservatórios de óleo volátil.....	11
Figura 2.3 Diagrama P-T de reservatórios de gás retrógrado.....	12
Figura 2.4 Diagrama P-T de reservatórios úmidos.....	13
Figura 2.5 Diagrama P-T de reservatórios de gás seco.....	14
Figura 2.6 Fator volume de formação do “black oil” em função da pressão do reservatório.....	16
Figura 2.7 Razão gás óleo do “black oil” em função da pressão do reservatório.....	17
Figura 2.8 Variação do coeficiente de compressibilidade isotérmica em função da pressão em reservatório de “black oil” .....	18
Figura 2.9 Coeficiente de compressibilidade em função da pressão do reservatório.....	19
Figura 2.10 Levantamento da curva P-V para medida da pressão de saturação.....	21
Figura 3.1 Diagrama esquemático do aparato experimental utilizado.....	29
Figura 3.2 Célula de equilíbrio.....	31
Figura 3.3 Célula de equilíbrio conectada à linha de processo.....	32
Figura 3.4 Fotografia do pistão utilizado na célula de equilíbrio.....	32
Figura 3.5 Posicionamento dos componentes dos visores da célula.....	33
Figura 3.6 Vista geral da unidade de medição de equilíbrio de fases.....	34
Figura 3.7 Vista frontal da célula mostrando o posicionamento do termopar e da linha de alimentação do solvente.....	35

Figura 4.1 Sistema bifásico da mistura CO <sub>2</sub> /Óleo Marlim (escala 1/20).....	38
Figura 4.2 Sistema monofásico da mistura CO <sub>2</sub> / Óleo Marlim (escala 1/20).....	39
Figura 4.3 Transição de fases do sistema CO <sub>2</sub> / Óleo Marlim (escala 1/20).....	40
Figura 4.4 Diagrama Pressão x Fração mássica de CO <sub>2</sub> .....	43
Figura 4.5 Diagrama Pressão x Temperatura.....	44
Figura 4.6 Esquema da abordagem composicional.....	45
Figura 4.7 Resultados da Modelagem Composicional para o sistema CO <sub>2</sub> / Óleo Marlim.....	46
Figura 4.8 Esquema da abordagem global.....	47
Figura 4.9 Modelagem global usando a correlação de Lee-Kesler.....	49
Figura 4.10 Modelagem global usando a correlação de Cavett.....	49
Figura 4.11 Modelagem global usando a correlação de Riazi-Daubert.....	50

## Lista de Tabela

Tabela 2.1: Valores de compressibilidade das correlações utilizadas.....	24
Tabela 2.2: Análise composicional do Óleo Marlim utilizado.....	27
Tabela 4.1: Temperaturas medidas para cada porcentagem de Dióxido de Carbono.....	41
Tabela 4.2: Dados obtidos no equilíbrio de fases dos experimentos realizados neste trabalho.....	42
Tabela 4.3: Propriedades médias do óleo calculadas com correlações do Apêndice A.....	47
Tabela 4.4 Valores das propriedades do óleo usado neste trabalho.....	48

## LISTA DE SIGLAS

<b>Símbolo</b>	<b>Descrição</b>
a	Parâmetro da Equação de Estado
API	Instituto Americano de Petróleo
b	Parâmetro da Equação de Estado
c	Parâmetro Volume Shift
CV	Cavett
EOS	Equações de Estado
FVF	Fator Volume de Formação
$k_{ij}$	Parâmetro de Interação Binária (BIP)
K	Fator de Watson
KF	Katz-Firoozabadi
LK	Lee e Kesler
MW	Peso Molecular
P	Pressão
PR	Peng-Robinson
RD	Riazi e Daubert
RG	Razão Gás Óleo
RK	Redlich-Kwong
SG	Densidade Específica
T	Temperatura
V	Volume Molar
VDW	Van Der Waals
	Fator Acêntrico
z	Fator de Compressibilidade

## SUBSCRITOS

<b>Símbolo</b>	<b>Descrição</b>
B	Parâmetro ou variável relativo à ebulição
c	Parâmetro ou variável relativo ao estado crítico
i	Parâmetro ou variável relativo ao componente i
j	Parâmetro ou variável relativo ao componente j
l	Parâmetro ou variável relativo à fase líquida
v	Parâmetro ou variável relativo à fase vapor



## RESUMO

A alta demanda de consumo de energia provocada pelo crescimento econômico tem provocado uma diminuição gradativa das reservas de óleo leve convencional e um aumento significativo de óleos de baixo grau API. Para atender a demanda do mercado, a recuperação melhorada de petróleo tem sido empregada nos últimos anos com bastante sucesso. Entre outras técnicas de recuperação, a injeção de dióxido de carbono constitui uma opção que vem sendo utilizada com resultados bastante promissores. Uma das etapas fundamentais para o estudo e a compreensão dos mecanismos de recuperação é o estudo do comportamento de fases do sistema óleo cru/CO<sub>2</sub>. Na primeira etapa deste trabalho o método estático sintético foi utilizado para investigar o comportamento de fases dos sistemas óleo Marlim/dióxido de carbono em temperaturas variando de 45 a 120°C, com frações mássicas de CO<sub>2</sub> variando de 0.16 a 0.35. Para visualizações das transições de fases foi utilizado um dispositivo de infravermelho que permite detectar a presença de bolha em condição de visibilidade nula. Na segunda parte do trabalho, os dados obtidos na etapa anterior foram correlacionados, usando a equação de Peng-Robinson modificada. Para este propósito foram investigadas abordagens composicional e global. Os resultados mostram que a influência da temperatura na transição de fases óleo Marlim CO<sub>2</sub> não é tão significativa, quando comparado à influência da concentração de CO<sub>2</sub>. A abordagem global, com um número reduzido de parâmetros, consegue descrever bem o comportamento de fase do sistema CO<sub>2</sub> óleo quando comparado à abordagem composicional que requer um número bem maior de parâmetros.

Palavras chave: Dióxido de Carbono, Óleo Marlim, Comportamento de Fases, Modelagem Termodinâmica.

## ABSTRACT

The high demand of energy consumption caused by the economic increase, has led to a gradual reduction of reserves of conventional light oil and an increase of oil with low API degree. To satisfy the market exigencies, an enhanced oil recovery has been used in the last few years quite successfully. Among others recovery techniques, the injection of carbon dioxide is an option that has been successfully used. A fundamental step for the comprehension of the recovery mechanisms is to study of phase behavior of the system crude oil and CO<sub>2</sub> at reservoir conditions. In the first step of this study, the static synthetic method was used to investigate the phase behavior of the system Óleo Marlim/ Carbone dioxide at temperatures between 318.15 K and 393.15 K, with mass fraction between 0.16 and 0.35. To visualize phase transitions, an infrared device that can detect the presence of the first bubble at zero visibility condition, was used. In the second part, the data pressure temperature and composition data were correlated using a modified Peng-Robinson equation. For this purpose compositional and global approaches were investigated. The results show that the temperature influence on the phase transition in this system is not as significant when compared to the CO<sub>2</sub> concentration influence. The global approach, with a reduced numbers of parameters can well describe the phase behavior of the system CO<sub>2</sub>/oil when compared to the compositional approach that requires a higher number of parameters.

Keywords: Carbon dioxide, Marlim Oil, Phase Behavior, Thermodynamics Modeling

## 1. INTRODUÇÃO

A alta demanda de óleo devido ao acelerado crescimento econômico torna indispensável um melhor aproveitamento das reservas de óleo disponíveis. De acordo com Amarnath (1999), utilizando técnicas convencionais de exploração, apenas 20-40% do volume de óleo originalmente contido em um reservatório é extraído. Técnicas de recuperação melhorada, conhecidas como EOR (“Enhanced Oil Recovery”) têm sido empregadas para aumentar a produção de óleo, especialmente em campos maduros.

Entre outras técnicas de recuperação melhorada a injeção de dióxido de carbono tem sido utilizada em todo o mundo como mostrado na Figura 1.1 na produção de Weyburn no Canadá

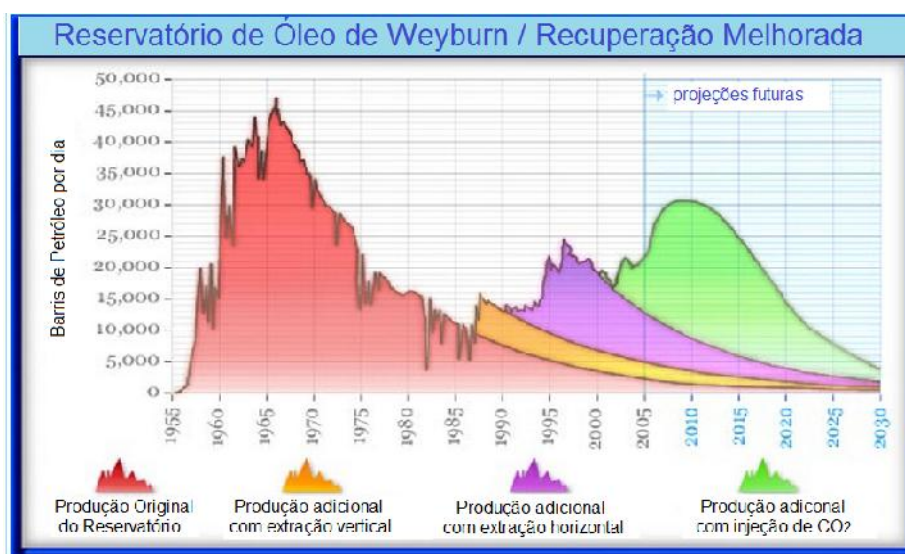


Figura 1.1- Histórico de Produção de Weyburn no Canadá. (Fonte: [www.planetseed.com](http://www.planetseed.com))

Nas condições do reservatório o CO<sub>2</sub> torna-se supercrítico e, como consequência, diminui a viscosidade do óleo, aumentando sua mobilidade (Pedersen K. S, Fredenslund A, Thomassen P). Diversos fatores afetam a eficiência de mobilidade do óleo em reservatórios. Entre eles encontram-se a geometria da rocha, a estrutura do poro, a taxa de inundação, as

propriedades do fluido e comportamento de fases do sistema (Yuan S., Ye J., e Sun Z.). A solubilidade do CO<sub>2</sub> nas frações do petróleo é um fator chave para o sucesso dos projetos de EOR e, por conseguinte, o estudo do comportamento de fases do sistema óleo/ CO<sub>2</sub> é o primeiro passo fundamental para a compreensão do mecanismo de recuperação.

O conhecimento do comportamento de fases do sistema solvente /óleo é importante na indústria de petróleo em diversas etapas: para a produção primária (Pedersen K. S, Fredenslund A, Thomassen P), para a recuperação melhorada do petróleo, para o transporte por oleoduto, no processo de desasfaltação e no processo de refino do petróleo.

Dessa forma, para o projeto e otimização de unidades industriais em alta pressão é essencial descrever com precisão o equilíbrio de fases de sistemas envolvendo misturas contendo CO<sub>2</sub> (Oliveira *et al.*, 2011).

## 1.1 JUSTIFICATIVA

O estudo e a compreensão do comportamento de fases em altas pressões em sistemas envolvendo petróleo ocupam posição de destaque na investigação de propriedades termodinâmicas de misturas de petróleo. Dados PVT são necessários para obter todos os parâmetros fundamentais na identificação do tipo de reservatório, para quantificação do óleo presente num determinado reservatório e, para a recuperação melhorada de petróleo em campos maduros. As técnicas experimentais mais empregadas em estudos de comportamento de fases em sistemas envolvendo petróleo dizem respeito ao uso de métodos indiretos para obtenção da pressão de saturação de uma determinada mistura. Essas medidas indiretas dependem muito da precisão dos dados coletados e, por isso, demandam um tempo considerado longo para os padrões das indústrias de exploração. Nesse sentido, o uso de um método direto de obtenção de dados PVT constitui uma contribuição importante para o estudo e compreensão do comportamento de fases de fluidos de petróleo. Paralelamente aos estudos experimentais, o uso de modelos termodinâmicos tem sido bastante empregado na correlação

de dados PVT. Tais correlações permitem o uso de um número reduzido de dados experimentais e podem ser usadas em situações onde dados PVT não estão disponíveis.

## 1.2 OBJETIVO

O presente trabalho se insere numa linha de pesquisa mais ampla que visa o estudo e a compreensão do comportamento de fases a alta pressão de sistemas contendo frações do petróleo. Especificamente, este trabalho objetiva levantar dados de equilíbrio de fases a alta pressão de sistemas envolvendo o óleo marlim e o dióxido de carbono utilizando o método estático-sintético.

O Capítulo 2 apresenta uma breve introdução a respeito de medidas PVT utilizadas em sistemas envolvendo petróleo. O Capítulo começa com uma breve introdução sobre os tipos de reservatórios de óleo bem como uma descrição dos parâmetros comumente utilizados.

O Capítulo 3 apresenta os materiais e métodos utilizados, dando enfoque especial a particularidades dos sistemas investigados neste trabalho.

O Capítulo 4 apresenta os resultados obtidos para os sistemas investigados.

O Capítulo 5 apresenta as conclusões e sugestões deste trabalho.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

De acordo com Mc Cain (1990) existem cinco tipo de reservatórios de petróleo.

### 1. Reservatórios de óleo do tipo “black oil” ou óleo cru;

São caracterizados por possuírem uma ampla variedade de espécies químicas, incluindo moléculas pesadas. Este tipo de óleo geralmente possui um ponto crítico bem acima da temperatura do reservatório.

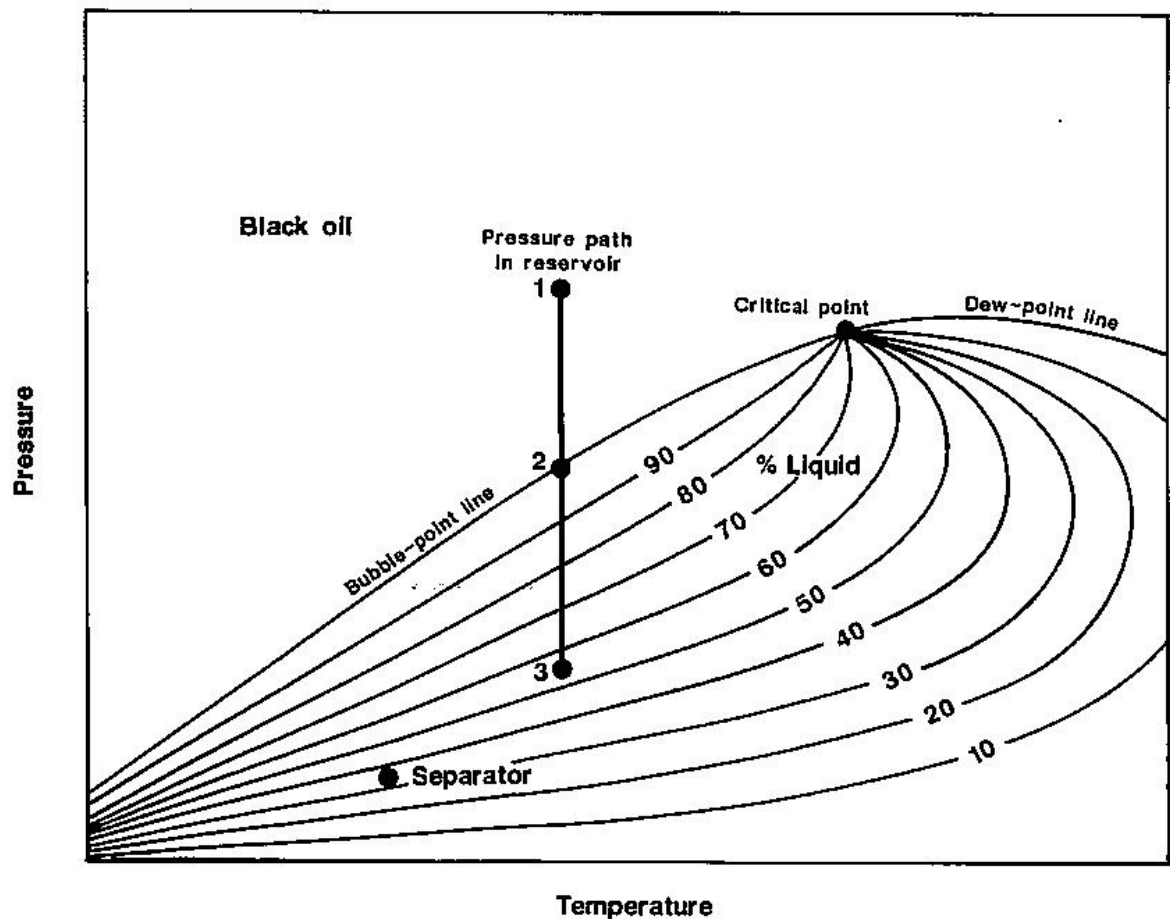


Figura 2.1: Diagrama P-T de reservatórios de “Black oil” (Extraída de Cain Mc, The properties of petroleum fluid, 1990)

### 2. Reservatório de óleo volátil;

Quando comparado ao “black oil”, os reservatórios de óleo volátil contêm uma quantidade menor de moléculas pesadas e são ricos em compostos intermediários ( $C_2-C_7$ ). A temperatura crítica do óleo presente nesses reservatórios é relativamente próxima da temperatura do reservatório. Estes reservatórios são também denominados de reservatórios de óleo de alta contração, devido ao fato de que uma queda de pressão durante a produção cause uma volatilização dos compostos leves, provocando uma diminuição drástica no volume do óleo.

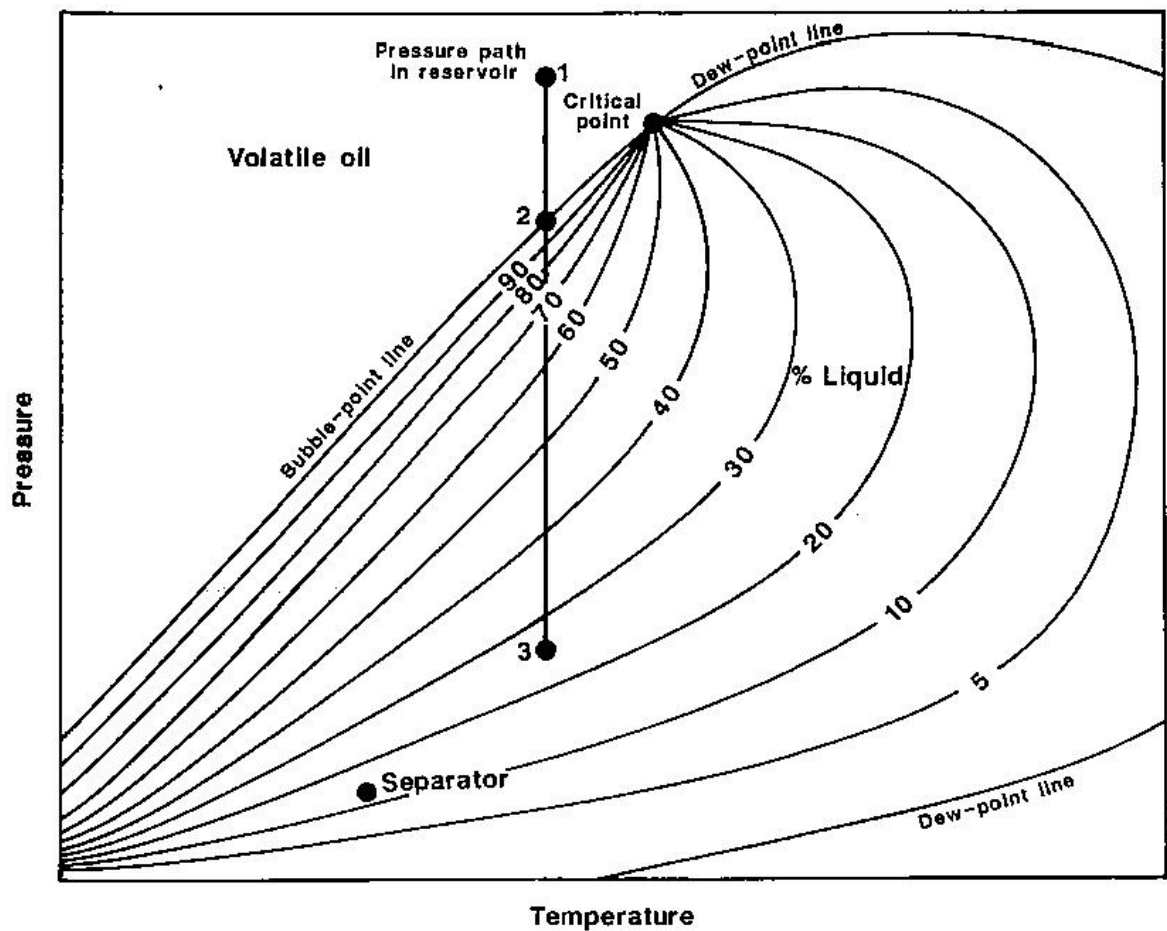


Figura 2.2: Diagrama P-T de reservatórios de óleo volátil (Extraída de Cain Mc, The properties of petroleum fluid, 1990)

3. Reservatório de gás condensado retrógrado;

São reservatórios em que o ponto crítico do gás nele contido é bem menor do que a temperatura crítica do reservatório. O ponto crítico é localizado bem à esquerda no diagrama P-T (Figura 2.3). Uma diminuição da pressão, neste caso, provoca a condensação do gás e o surgimento de um líquido que geralmente não flui e não pode ser extraído pela simples queda de pressão. Em pressões muito baixas, o líquido pode vaporizar novamente.

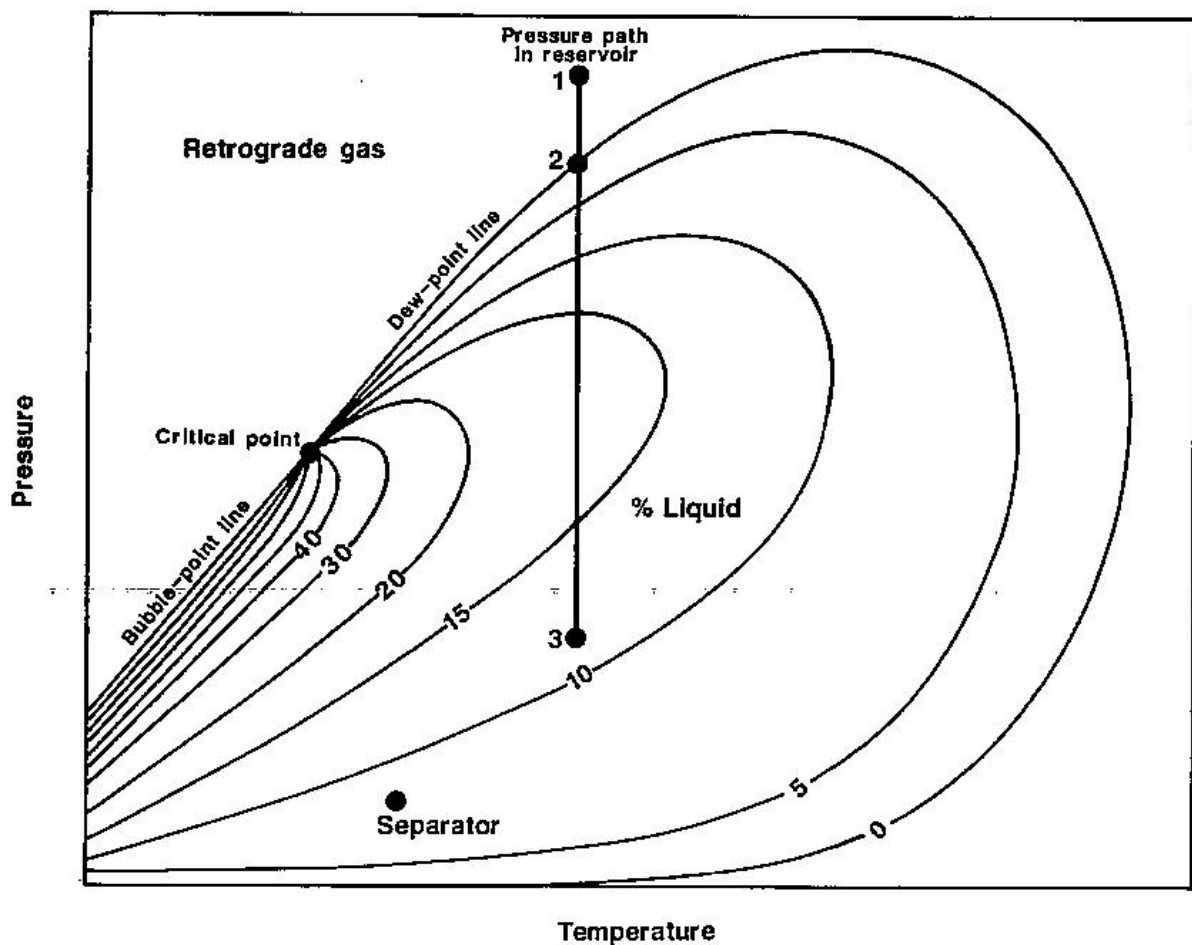


Figura 2.3: Diagrama P-T de reservatórios de gás retrógrado (Extraída de Cain Mc, The properties of petroleum fluid, 1990)

#### 4. Reservatório de gás úmido

Um diagrama P-T característico do gás úmido é mostrado na Figura 2.4. De fato, o reservatório existe apenas como gás ao longo da linha de queda de pressão no reservatório



(linha 1-2) da Figura 2.4, mas é chamado de gás úmido devido ao fato de as condições de pressão e temperatura do separador (condições de superfície) pertencerem a região bifásica.

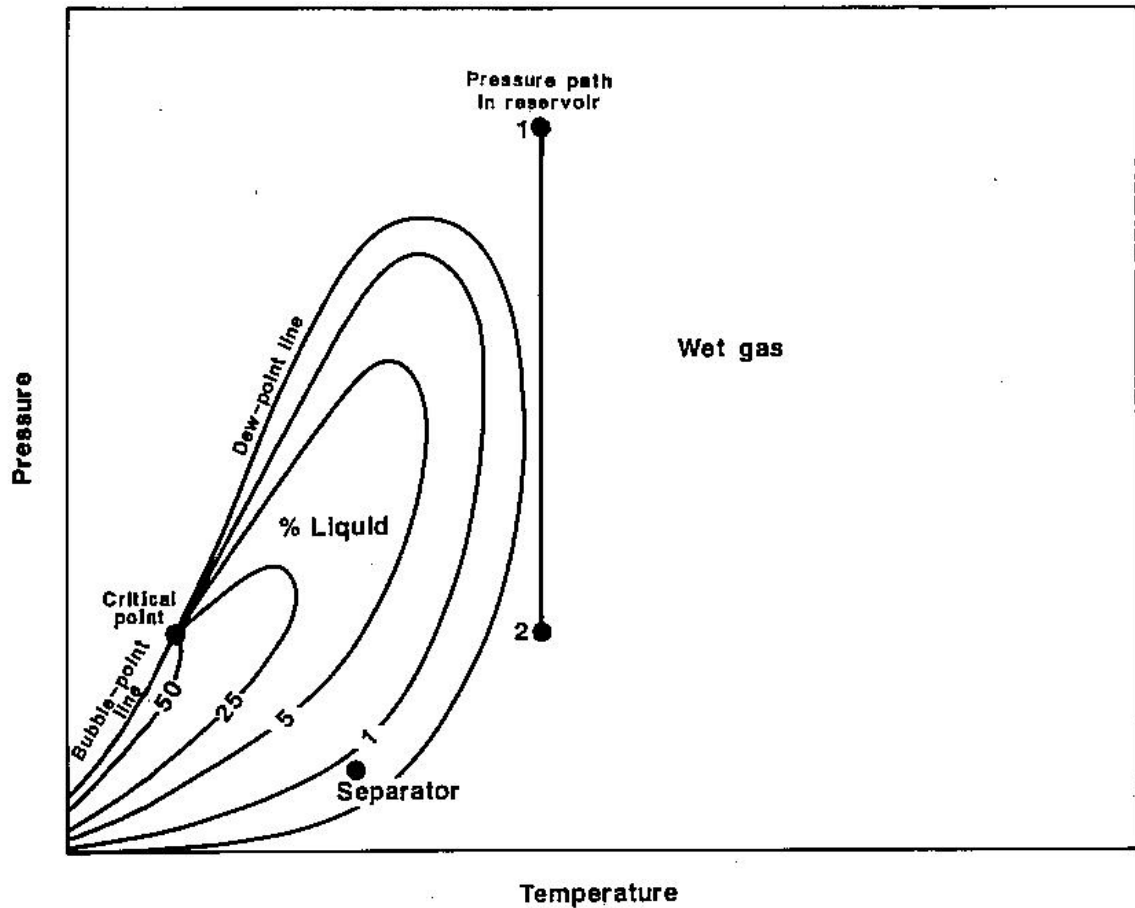


Figura 2.4: Diagrama P-T de reservatórios úmidos (Extraída de Cain Mc, The properties of petroleum fluid, 1990)

##### 5. Reservatório de gás seco;

Diferentemente do gás úmido, nos reservatórios de gás seco, a condição de superfície não fica na região bifásica. O gás é basicamente formado de metano com alguns compostos intermediários.

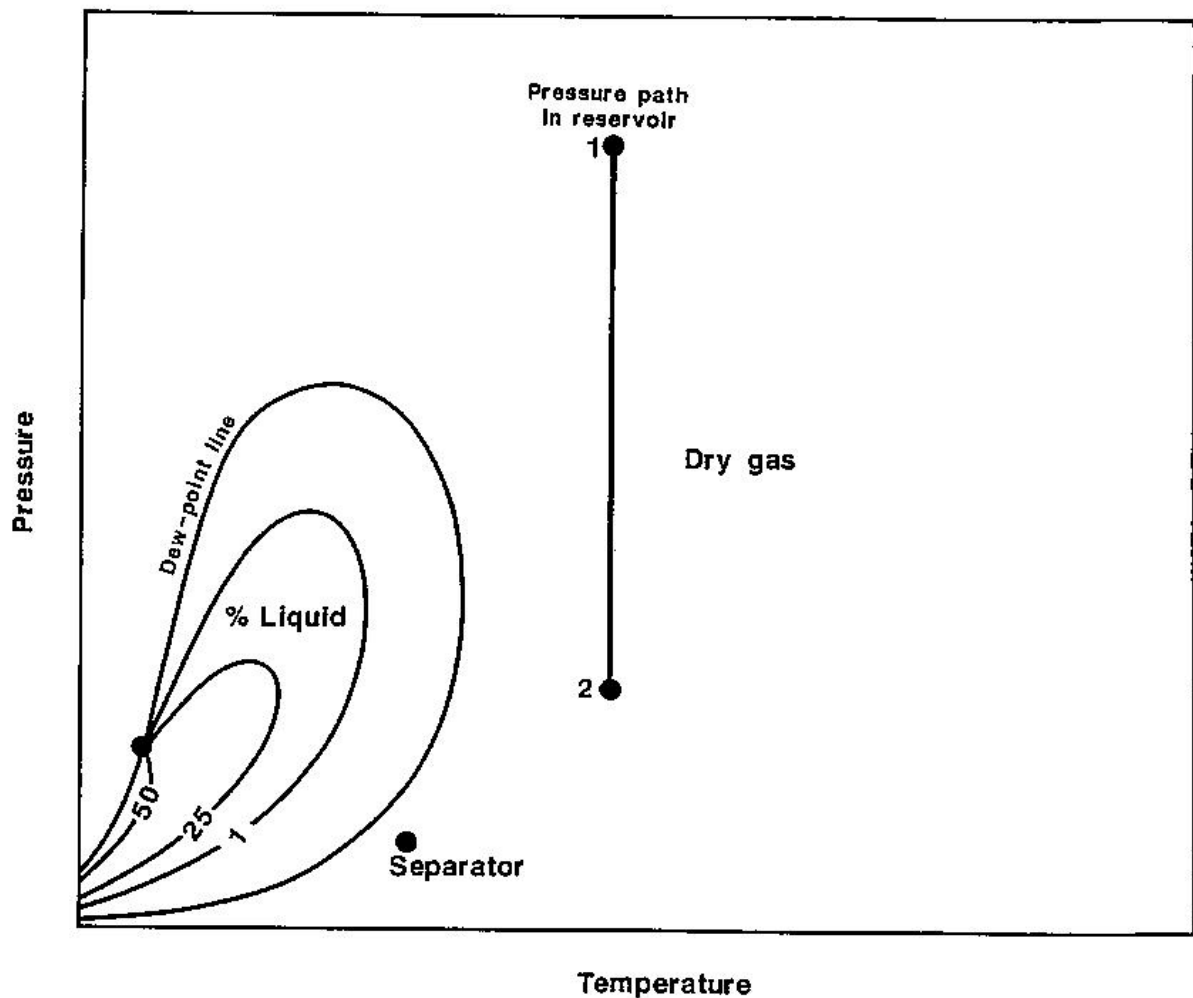


Figura 2.5: Diagrama P-T de reservatórios de gás seco (Extraída de Cain Mc, The properties of petroleum fluid, 1990)

A identificação do tipo de reservatório é um fator chave para o processo de produção, na medida em que os métodos de amostragem, a escolha dos equipamentos de superfícies, a estimativa de reservas, o plano de redução de pressão e a seleção da técnica de recuperação melhorada são completamente dependentes do tipo de reservatório.

Uma característica importante de qualquer óleo cru ou fração é seu grau API que é determinado utilizando a Equação 2.1:

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{\text{Densidade Específica}} - 131,5 \quad (2.1)$$

Onde

$$\text{Densidade Específica} = \frac{\text{Densidade do Óleo}}{\text{Densidade da Água}} \quad (2.2)$$

Nas condições padrão de 15°C (60°F) e 1 atm.

As propriedades físicas fundamentais para os cálculos de balanços de massa nos reservatórios de óleo cru são o fator volume de formação e a razão gás óleo (RGO):

O fator volume de formação ( $B_o$ ) é definido como a razão entre o volume ocupado por uma massa de óleo nas condições de temperatura e pressão do reservatório e, o volume ocupado pela mesma massa de óleo nas condições de superfície. A mudança de volume do óleo como consequência de mudanças de condições de reservatório para as de superfície é resultado de três fatores. O fator mais importante é a saída de gás dissolvido no óleo conforme a pressão diminui. Havendo uma grande quantidade de gás dissolvido, o volume de óleo na superfície diminuirá drasticamente. Por outro lado, uma diminuição de pressão provocará também uma expansão do óleo remanescente, mas este efeito é contrabalanceado pela contração do mesmo óleo devido à queda de temperatura. O fator volume de formação é também referido como o volume de óleo nas condições de reservatório para produzir um barril de petróleo. O inverso do fator volume de formação é chamado de fator de contração.

A Figura 2.6 mostra a evolução do fator volume de formação em função da pressão do poço. Como pode ser observado, o fator volume de formação aumenta com a pressão do reservatório até alcançar a pressão de saturação do poço onde, um subsequente aumento de pressão, resultará na diminuição do fator volume de formação.

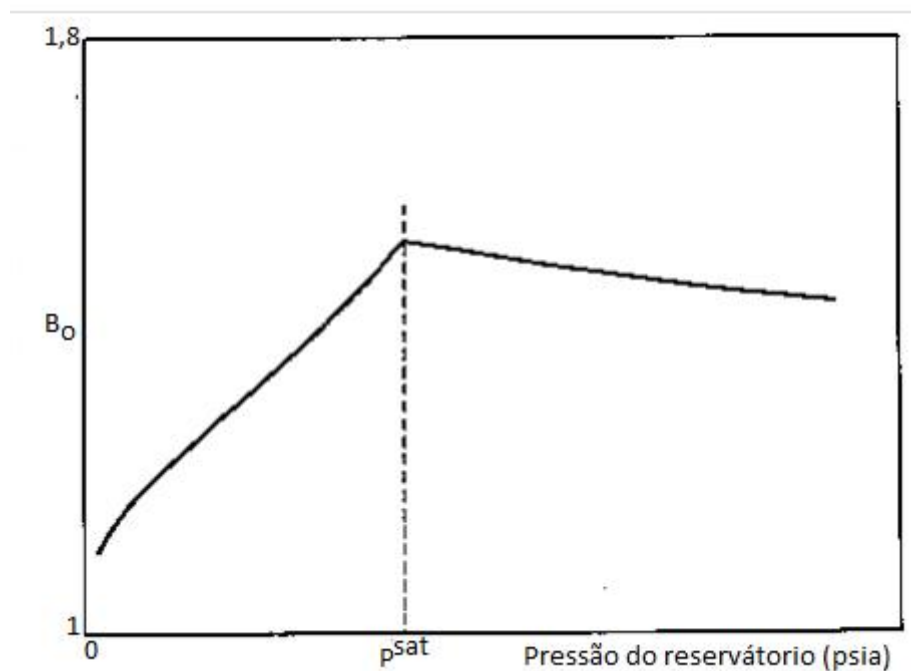


Figura 2.6: Fator volume de formação do “black oil” em função da pressão do reservatório (adaptado de Mc Cain ,1990).

#### A razão gás óleo (RGO)

É a razão entre o volume de gás produzido nas condições padrão de superfície e o volume de óleo produzido. É uma medida indireta da solubilidade do gás no óleo. A Figura 2.7 mostra que a RGO varia de acordo com a pressão do reservatório de forma igual ao FVF com a diferença de que acima da pressão de saturação do poço, um aumento de pressão não afetará a RGO, uma vez que nessas condições o óleo torna-se insaturado.

#### Fator Volume de formação total

$$B_t = B_o + B_g(R_{sb} - R_s) \quad (2.3)$$

Onde  $B_g$  representa o fator volume de formação do gás e  $B_o$  é o fator volume de formação nas condições padrão.  $R_{sb}$  é a razão gás óleo na pressão de saturação do reservatório e  $R_s$  representa a razão gás óleo nas condições padrão.

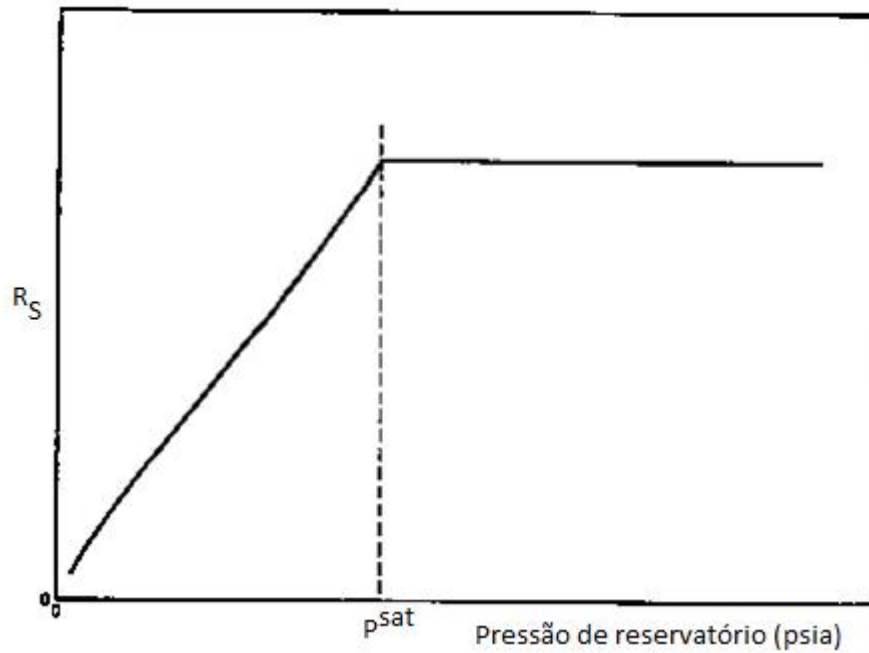


Figura 2.7: Razão gás óleo do “black oil” em função da pressão do reservatório  
(adaptado de Mc Cain, 1990).

Coefficiente de compressibilidade isotérmica

Para pressões acima do ponto de saturação o coeficiente de compressibilidade isotérmica é definido como:

$$\beta = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = - \left( \frac{\partial \ln V}{\partial P} \right)_T = - \left( \frac{\partial \ln v}{\partial P} \right)_T \quad (2.4)$$

Onde  $V$  representa o volume e  $v$  o volume específico.

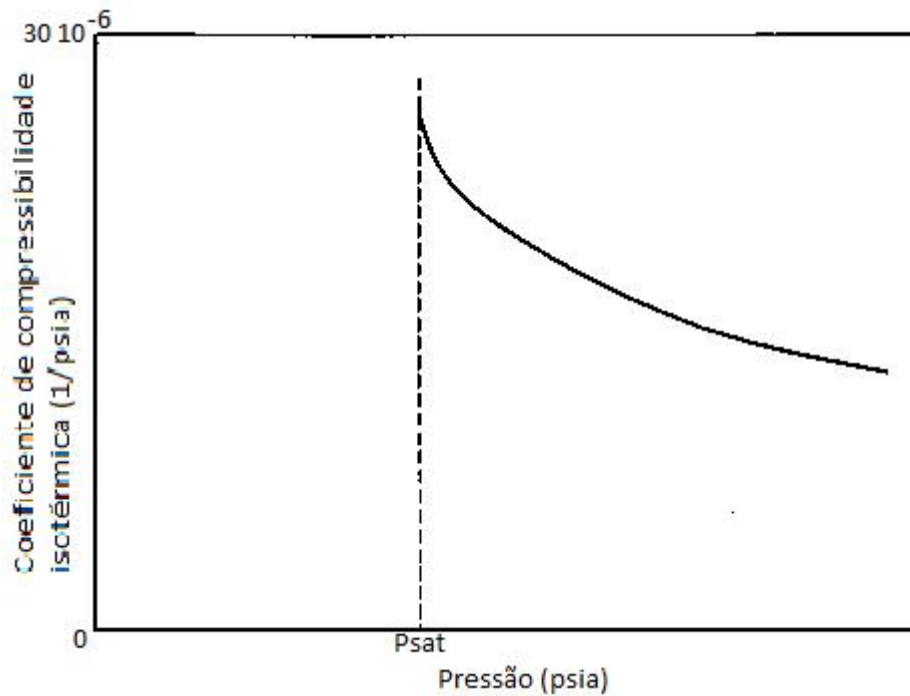


Figura 2.8: Variação do coeficiente de compressibilidade isotérmica em função da pressão em reservatório de “black oil” (adaptado de Mc Cain 1990).

Para reservatório do tipo Black Oil, a compressibilidade isotérmica é relativamente constante, exceto em regiões próximas à pressão de saturação (Figura 2.8).

O coeficiente de compressibilidade isotérmica é relacionado ao fator volume de formação pela equação (2.5).

$$\beta = -\frac{1}{B_o} \left( \frac{\partial B_o}{\partial P} \right)_T \quad (2.5)$$

A integração da equação (2.4), assumindo que  $\beta$  não varia com a temperatura leva a:

$$v_2 = v_1 e^{[\beta(P_1 - P_2)]} \quad (2.6)$$

Ou seja, a mudança no volume específico do óleo pode ser calculada para um dado gradiente de pressão.

Para pressões abaixo da pressão de saturação, o coeficiente de compressibilidade isotérmica é dado por:

$$\beta = -\frac{1}{B_o} \left[ \left( \frac{\partial B_o}{\partial P} \right)_T - B_g \left( \frac{\partial R_s}{\partial P} \right)_T \right] \quad (2.7)$$

A Figura 2.9 mostra uma curva de como o coeficiente de compressibilidade varia dentro do reservatório de “Black Oil”.

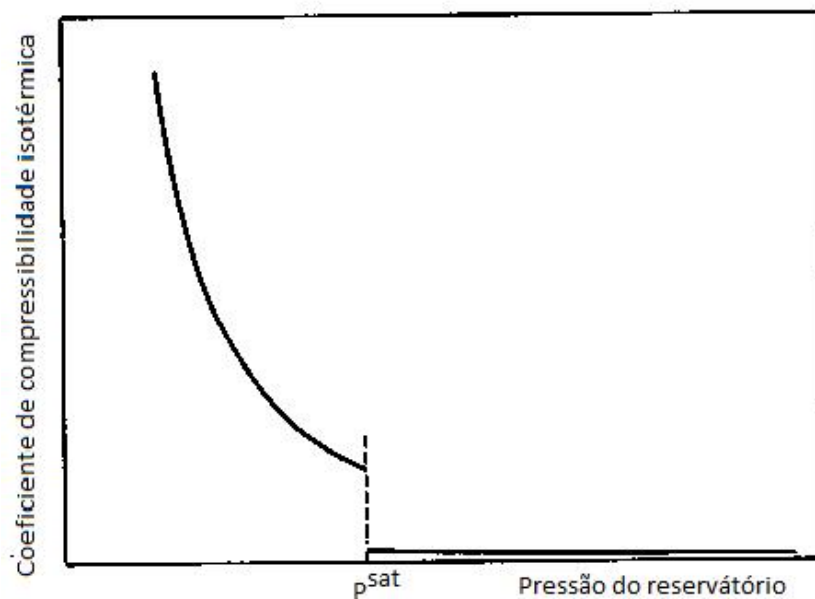


Figura 2.9: Coeficiente de compressibilidade em função da pressão do reservatório.

Como pode ser observado o conhecimento da pressão de saturação em reservatórios de “Black Oil” é um passo fundamental para a indústria de exploração, de produção e de recuperação melhorada de petróleo.

## 2.1. ESTUDO EXPERIMENTAL

O estudo e a compreensão do comportamento de fases em altas pressões em sistemas envolvendo petróleo ocupam posições de destaque na investigação de propriedades termodinâmicas das misturas de petróleo. Dados PVT são necessários para obter todos os parâmetros fundamentais na identificação do tipo de reservatório, para quantificação do óleo

presente num determinado reservatório e para a recuperação melhorada de petróleo em campos maduros.

## **Métodos experimentais**

Os métodos experimentais empregados para medir o equilíbrio de fases em altas pressões podem ser classificados, genericamente, de duas formas: a maneira pela qual as fases são analisadas ou quanto ao deslocamento de uma fase em relação à outra (Fornari *et al.*, 1990). São basicamente divididos em três categorias.

### **Métodos Dinâmicos**

Extrativo (Saturação)

Contínuo

### **Métodos Estáticos**

Sintético

Analítico

### **Métodos com Recirculação**

Os métodos dinâmicos caracterizam-se por ter, pelo menos, uma das fases do sistema sujeita a um deslocamento em relação à outra. Os dois tipos de métodos dinâmicos distinguem-se quanto ao modo pelo qual o contato entre as fases envolvidas no equilíbrio é estabelecido. Os métodos estáticos apresentam como característica fundamental o fato de o sistema ser fechado, podendo as composições das fases coexistentes serem determinadas indiretamente (sintético) ou ocorrer a retirada de amostras das fases em equilíbrio para posterior análise (analítico). O método com recirculação pode ser considerado ao mesmo tempo como dinâmico (já que ocorre um fluxo de uma fase em relação à outra), ou como estático, devido às semelhanças na etapa de retirada das amostras das fases em equilíbrio.



Historicamente, o método de recirculação surgiu como uma melhoria do método estático (Nagahama, 1996), porém, devido às suas semelhanças com os métodos dinâmicos, muitos autores preferem classificá-lo como tal. De modo geral, todos os métodos experimentais descritos neste capítulo podem ser utilizados para obter dados de equilíbrio de fases em altas pressões de sistemas envolvendo petróleo. O método estático sintético indireto é comumente utilizado para medidas de pressão de saturação. Este método é baseado no princípio de que a variação do volume com a pressão na fase líquida possui uma inclinação diferente daquela observada na fase vapor. Desta forma, a interseção destas curvas no plano P-V, é uma medida indireta da pressão de saturação da mistura. Estas medidas são efetuadas utilizando um dispositivo de expansão à composição constante. Experimentos típicos usam uma bomba de deslocamento positivo graduada, conectada à célula de equilíbrio. Inicialmente a pressão é aumentada de forma a deixar o sistema monofásico. A pressão é então gradativamente reduzida e para cada valor de pressão escolhida, o volume deslocado é anotado. Um diagrama típico desta forma de medir a pressão de saturação é mostrado na Figura 2.10.

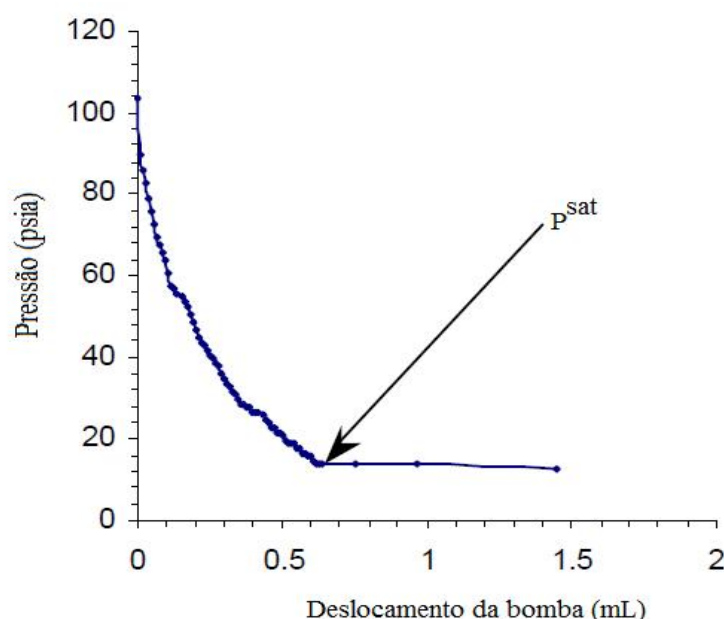


Figura 2.10: Levantamento da curva P-V para medida da pressão de saturação.

Para obtenção de medidas precisas, um número relativamente grande de pontos deve ser coletado na região próxima a interseção, o que leva a experimentos desta natureza de 20 a 30 horas para serem concluídos, uma vez que para cada ponto de pressão, o volume deslocado na bomba é computado somente após o equilíbrio ser alcançado. Adicionalmente, medidas de inchaço da amostra podem obtidas usando este tipo de dispositivo. Vários trabalhos na literatura para medidas de pressão de saturação de óleos fazem uso deste procedimento (Standing, 1977; Moses, 1986; Whitson e Thorp, 1983; Drohm et al., 1988, shariati et al., 1998).

Usando esta técnica Zhao *et al.* (2006) estudaram o comportamento de fases de diversos óleos pesados e sistemas com hidrocarbonetos leves. Os óleos pesados incluem o resíduo do petróleo e óleos decantados de FCC em sua mistura. Os hidrocarbonetos leves são propano, isobutano e pentano. Eles determinaram as condições de coexistência das fases LLV, LL, e o LV, bem como as influências da temperatura, pressão e as relações solvente/óleo foram determinadas usando a técnica de amostragem inteira da fase.

Usando o método com recirculação Radosz *et al.* (1987) investigaram o comportamento de fases de frações de óleo cru em propano supercrítico.

Nos últimos anos, o desenvolvimento de técnicas de análise acuradas acompanhado de sistemas de detecção mais precisos tem favorecido a busca de alternativas para medida direta de equilíbrio de fases em sistemas com petróleo. Entre outros sistemas reportados, pode se citar o uso do ultrassom para detectar as transições de fases (Aguiar et al., 2004; Ball et al.; 2002; Carrier et al. 2000). Uma revisão completa da tecnologia do ultrassom aplicada a medidas de equilíbrio de fases pode ser encontrada no trabalho de Melh (2009). Entretanto, a aplicação do ultrassom na detecção do ponto de bolha em sistemas envolvendo petróleo apresenta uma limitação fundamental; a de que é necessária a presença de duas fases para detectar uma mudança na propagação da onda. Objetivando contribuir no desenvolvimento de

métodos robustos e confiáveis de detecção de transições de fases em sistemas petróleo, o presente trabalho apresenta um novo método de medida da pressão de saturação em sistemas formados por CO<sub>2</sub>/Óleo Marlim. O método faz uso de um dispositivo de infravermelho para visualização da transição de fase, mesmo em condições de visibilidade reduzida ou nula.

Paralelamente ao esforço experimental, a modelagem termodinâmica constitui uma ferramenta poderosa para a correlação e predição do comportamento PVT de reservatórios de petróleo.

## 2.2 MODELOS TERMODINÂMICOS

Os cálculos de equilíbrio de fases consistem, basicamente, em determinar as condições de temperatura, pressão e composição nas quais ocorre o equilíbrio. Para um sistema multifásico e multicomponente que se encontra em equilíbrio mecânico e térmico, o critério necessário de equilíbrio termodinâmico é a igualdade das fugacidades de cada componente em todas as fases. Os cálculos de fugacidades são feitos através de modelos termodinâmicos. Estes podem ser totalmente empíricos ou baseados em modelos moleculares simplificados (como, por exemplo, a família das Equações de Estado de Van der Waals e os modelos de coeficientes de atividade), ou serem equações com origem na termodinâmica estatística, como por exemplo, as Equações de Estado de Virial e a teoria de perturbação.

Os modelos termodinâmicos utilizados na literatura para o estudo do comportamento de fases de sistemas envolvendo petróleo são formados na maioria por equações de estado do tipo Van der Waals mais comumente chamadas de equações de estado cúbicas representadas através da seguinte equação geral (Reid *et al.*, 1987):

$$P - \frac{RT}{v - b} + \frac{a}{v^2 + ubv + qb^2} = 0 \quad (2.8)$$

Com as escolhas apropriadas de  $u$  e  $q$ , modelos comuns, tais como o de Peng-Robinson (1976) ( $u=2$ ,  $q = -1$ ) e de Soave-Redlich-Kwong (1972) ( $u = 1$ ,  $q = 0$ ) são obtidos.

A equação de estado de Peng-Robinson (PR) se tornou uma equação muito popular para o cálculo do comportamento de fases e propriedades dos reservatórios e de sistemas de hidrocarbonetos. (Peng, D.Y. e Robinson, D.B., 1976).

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{[v(v + b) + b(v - b)]} \quad (2.14)$$

$$a = \frac{0,45724R^2T_c^2}{P_c} [1 + f(\omega, T_r)]^2 \quad (2.15)$$

$$b = 0,07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.16)$$

Onde a e b são parâmetros da equação-PR.

$$f(\omega, T_r) = (0,3764 + 1,5422\omega - 0,2699\omega^2)(1 - T_r^{0,5}) < 0,49 \quad (2.17)$$

$$f(\omega, T_r) = (0,379642 + 1,48503\omega - 0,164423\omega^2 - 0,016666\omega^3)(1 - T_r^{0,5}) > 0,49 \quad (2.18)$$

Para a correlação de dados PVT de petróleo, o uso da equação de Peng-Robinson representa uma melhoria significativa quando comparado aos resultados obtidos das equações de Van der Waals e Soave Redlich-Kwong; principalmente no que diz respeito a densidade, como pode ser verificada na Tabela 2.1 .

Tabela 2.1: Valores de compressibilidade das correlações utilizadas.

Modelo	Valor de $Z_c$
Van der Waals	0,375
Soave-Redlich-Kwong	0,333
Peng-Robinson	0,307
Hidrocarbonetos	0,290

Fonte: Riazi (2005)

Contudo o valor de  $Z_c$  obtido pela equação de Peng-Robinson, fica acima daquele observado em hidrocarbonetos.

Um terceiro parâmetro usualmente chamado de  $c$  ou parâmetro de deslocação do volume shift, foi introduzido usando a equação:

$$v^{(3)} = v^{(2)} - \sum_{i=1}^n x_i c_i \quad (2.19)$$

Onde  $v^3$  é o volume corrigido e  $v^2$  é o volume predito pela PR. A mudança no volume conduz a uma redução desejável no valor da compressibilidade  $z$ . Os valores de  $c_i$  são comumente calculados comparando-se o valor do volume experimental obtido em condições padrões de temperatura ( $T_{st}$ ) e pressão ( $P_{st}$ ), com o valor obtido através da equação de Peng-Robinson de dois parâmetros nas mesmas condições.

$$c_i = v^{EOS}(P_{st}, T_{st}) - v^{OBS}(P_{st}, T_{st}) \quad (2.20)$$

O parâmetro de deslocamento ou translação “shift” é normalmente calculado de forma adimensional pela razão:

$$s_i = \frac{c_i}{b_i} \quad (2.21)$$

Onde  $b^i$  é o covolume do componente puro  $i$ .

É importante notar que a correção no volume shift não altera a condição de isofugacidade e, conseqüentemente, o calculo da pressão de saturação.

A extensão da equação de Peng-Robinson para misturas multicomponentes, requer o uso de regras de misturas apropriadas que visam obter  $a$  e  $b$  da mistura a partir dos parâmetros  $a_i$  e  $b_i$  dos compostos puros. Em sistemas de hidrocarbonetos, a regra de mistura de Van der Waals é normalmente utilizada.

$$a = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j a_{ij} \quad (2.22)$$

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (2.23)$$

$$b = \sum_{i=1}^n x_i b_i \quad (2.24)$$

Onde  $k_{ij}$  é o parâmetro de interação binária (PIB).

Os valores dos parâmetros de interação binária são geralmente estimados ajustando dados de equilíbrio líquido-vapor dos sistemas binários à equação. O petróleo é formado por uma mistura de 40 hidrocarbonetos. Desta forma o levantamento de dados experimentais dos sistemas binários torna-se uma tarefa bastante complexa e trabalhosa. Um formalismo de estimação dos parâmetros de interação binária foi proposta por vários autores, sendo mais empregados àqueles propostos por Katz-Firoozabadi e por Chueh-Prausnitz (1968). Heuristicamente, além das interações não hidrocarbonetos-hidrocarbonetos são considerados apenas as interações entre hidrocarbonetos leves (C1-C2) e outros hidrocarbonetos. Desta forma as interações hidrocarbonetos-hidrocarbonetos são consideradas nulas, exceto quando o metano está presente. Neste trabalho, foi utilizada a equação proposta por Chueh-Prausnitz (1968).

$$k_{ij} = A \left[ 1 - \left( \frac{2(v_{ci} v_{cj})^{1/6}}{v_{ci}^{1/3} v_{cj}^{1/3}} \right)^3 \right] \quad (2.25)$$

Onde  $v_{ci}$  é o volume molar crítico do componente i e o valor de A é ajustado para ser compatível com a pressão de saturação do sistema.

O uso da equação de Peng-Robinson requer o conhecimento das propriedades críticas além do fator acêntrico dos componentes puros que formam a mistura. Para sistemas com

petróleo, estas propriedades são geralmente estimadas através de correlações que fazem uso da densidade específica, do peso molecular e da temperatura normal de ebulição. Uma descrição mais detalhada destas correlações é apresentada no Apêndice A

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### **Materiais**

O dióxido de carbono utilizado neste trabalho foi adquirido junto a White Martins S.A. com grau de pureza de no mínimo 99,5%.

O óleo utilizado neste trabalho é óleo do tipo Marlim e foi fornecido pelo Laboratório de Termodinâmica e Cinética Aplicada (LATCA) da Escola de Química (UFRJ). O óleo tem um grau API de 18.3 e é considerado um óleo pesado. A Tabela 2 apresenta a análise composicional do óleo Marlim utilizado neste trabalho.

Tabela 2.2: Análise composicional do Óleo Marlim utilizado

Composto	Conc Mássica %
C5	0,07
C6	0,36
C7	2,23
C8	5,96
C9	7,32
C10	7,44
C11	5,24
C12	5,60
C13	6,01
C14	5,32
C15	7,07
C16	5,70

C17	3,76
C18	4,76
C19	3,22
C20	1,05
C21	2,32
C22	2,88
C23	2,32
C24	2,93
C25	2,34
C26	1,88
C27	1,94
C28	1,76
C29	2,39
C30	0,95
C32	3,67
C36	3,34
C40	0,04
C44	0,14

### 3.1 DESCRIÇÃO DO APARATO EXPERIMENTAL

O método estático será empregado nesta dissertação para obtenção de dados experimentais de equilíbrio de fases de sistemas envolvendo Óleo Marlim/CO<sub>2</sub>. A composição das fases em equilíbrio é determinada indiretamente, sem necessidade de retirada de amostras. Inicialmente, quantidades precisas de substâncias puras são introduzidas na célula, de tal forma que a composição global da mistura no início do experimento seja



conhecida. As condições de pressão e temperatura são então ajustadas, fazendo com que uma solução homogênea se forme. A Figura 3.1 apresenta um diagrama esquemático do aparato montado e utilizado para obtenção dos dados experimentais reportados neste trabalho.

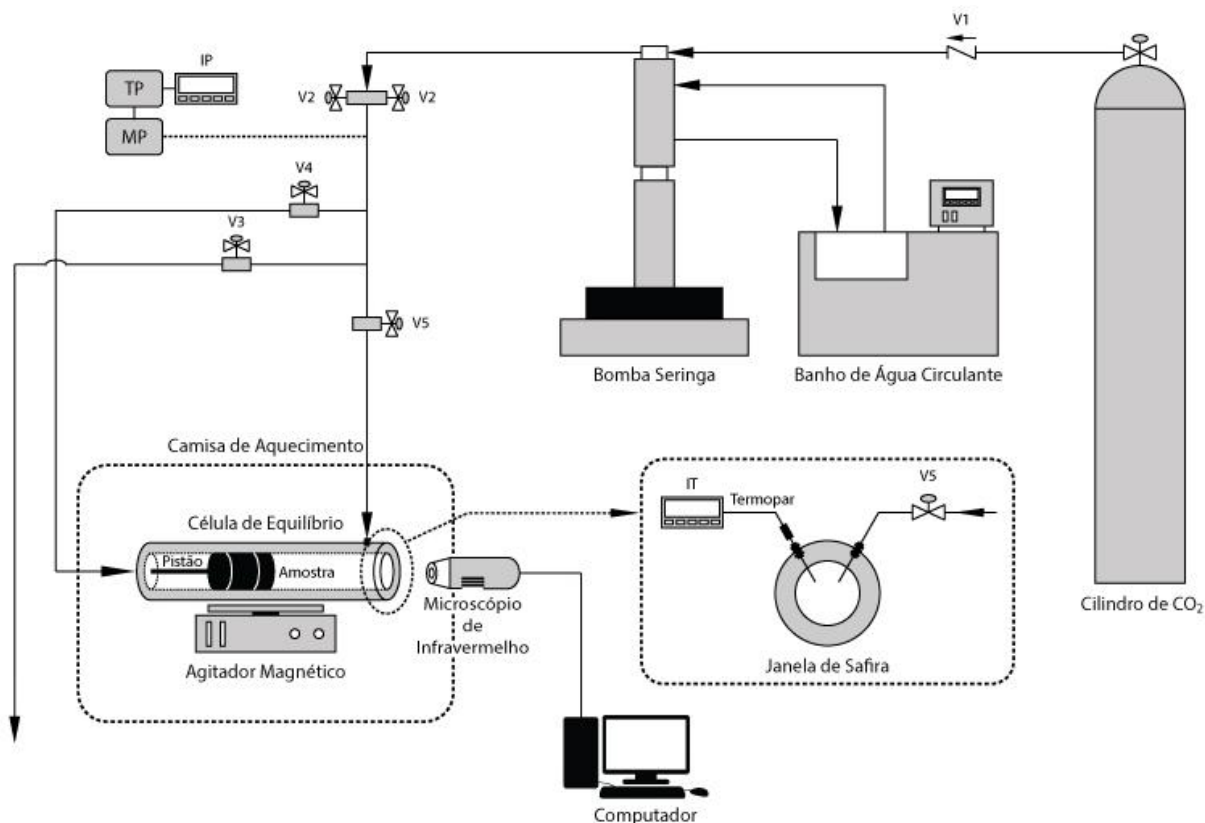


Figura 3.1 – Diagrama esquemático do aparato experimental utilizado.

**V1)** Válvula de tipo Esfera (Marca HOKE, Modelo 7155F2Y). Quando aberta permite o fluxo do CO<sub>2</sub> do cilindro para a bomba de seringa. Essa válvula deve ser mantida fechada uma vez carregada a câmara da bomba seringa, para evitar que pressões elevadas sejam aplicadas na cabeça do cilindro de CO<sub>2</sub> durante o experimento.

**V2)** Válvula de tipo agulha de três vias HIP (modelo 1515AF1) é utilizada para isolar a unidade da bomba de alta pressão durante a montagem e desmontagem da célula de equilíbrio, evitando desta forma perda de solvente. Esta válvula pode ser utilizada também para conectar outra bomba seringa à linha do processo, caso seja necessário o uso de um co-solvente, como por exemplo o metano.

**V3)** Válvula de tipo agulha Autoclave Engineering (modelo MVE1001). Usada para despressurização da célula de equilíbrio.

**V4)** Válvula de tipo agulha Autoclave Engineering (modelo MVE1001) A válvula V4 tem como função impedir a passagem de fluxo para o fundo da célula durante o processo de alimentação do solvente para dentro da célula. Em posição aberta, esta válvula possibilita a pressurização ou a despressurização do sistema por estar conectada ao fundo da célula.

**V5)** Válvula de tipo agulha Autoclave Engineering (modelo MVE1001) V5 é a válvula de alimentação do dióxido de carbono na forma de líquido comprimido na célula de equilíbrio. A válvula em questão permite uma abertura gradual e, conseqüentemente, uma regulação do fluxo de solvente alimentado à célula.

**O Banho de Recirculação)** (Banho Ultratermostático, Marca Julabo, modelo 521-5D). Utilizado para manter a temperatura no cilindro da bomba de seringa constante.

Para a medida de equilíbrio de fases através do método estático-sintético é necessário um dispositivo que permita a quantificação da massa de fluido deslocado para efeito de alimentação do solvente, e que sirva para manipular a pressão do sistema. Bombas do tipo seringa encaixam-se perfeitamente neste contexto, pois possuem um cilindro interno conectado a um esquema de controle automático do fluxo e da pressão. Neste trabalho, foi utilizada uma bomba de seringa (Marca ISCO, Modelo 260D) que possui um cilindro interno de 266 mL, com pressão de trabalho de até 500 bar. O cilindro da bomba é encamisado, o que permite manter a temperatura do reservatório em um valor pré-determinado com auxílio de um banho de recirculação.

**A Célula de Equilíbrio** (Figura 3.2) consiste em um cilindro de aço inox 316, com capacidade máxima de 25 ml, de diâmetro interno de 17,2 mm e comprimento de 176 mm. A célula é provida de um pistão que tem por objetivo controlar o volume e, conseqüentemente, a pressão do sistema. A mesma possui duas entradas superiores: uma para conexão com o

termopar (ST) e outra com a válvula de alimentação (V5); uma entrada lateral onde é fixada a janela de safira lateral (JS), a entrada frontal (janela frontal) e traseira (fechamento e conexão com a válvula V4).



Figura 3.2: Célula de equilíbrio

A célula possui duas janelas de safira (Swiss Jewel Company), sendo uma janela frontal ( $d = 25,4$  mm e espessura = 9,52 mm) para visualização do interior da célula. Nesta janela é acoplado um dispositivo de infravermelho que permite a filmagem da mistura no interior da célula. A janela lateral ( $d = 15,87$  mm e espessura = 4,76 mm) é utilizada para permitir a entrada de luz no interior da célula e facilitar a detecção da transição de fase. No caso específico deste trabalho essa luz foi desligada, uma vez que, o dispositivo de infravermelho empregado possui luz de infravermelho própria e pode funcionar em condição de visibilidade nula. A Figura 3.3 mostra a fotografia da célula de equilíbrio conectada à linha do processo, com a camisa de aquecimento (a) e conectado ao dispositivo de infravermelho (b).

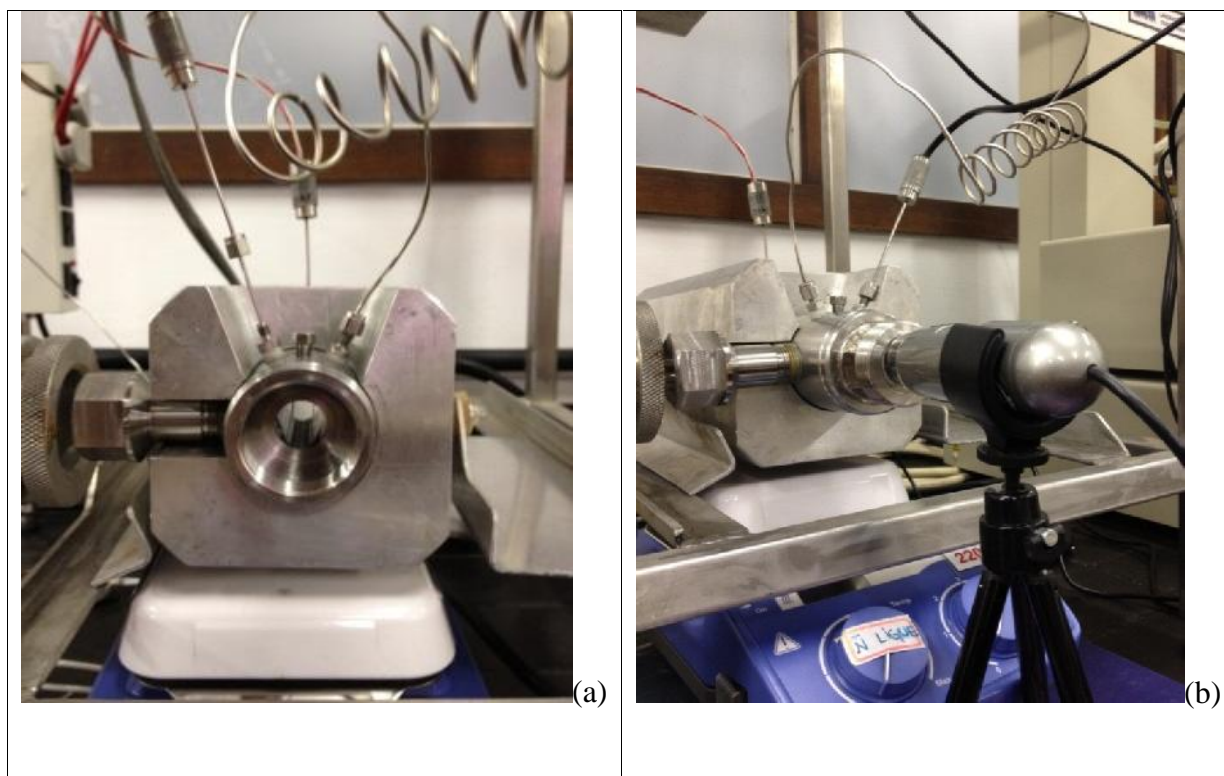


Figura 3.3: Célula de equilíbrio conectada à linha de processo.

**Pistão)** O pistão possui dois anéis de BUNA O'RINGS N90 que permitem seu deslizamento pelo interior da célula (pressurizando ou despressurizando) e ao mesmo tempo garantem a vedação (isolamento da amostra). A Figura 3.4 mostra as fotografias do pistão utilizado neste trabalho montado e desmontado, enquanto a Figura 3.5 mostra o posicionamento da janela frontal da célula.



Figura 3.4 – Fotografia do pistão utilizado na célula de equilíbrio.

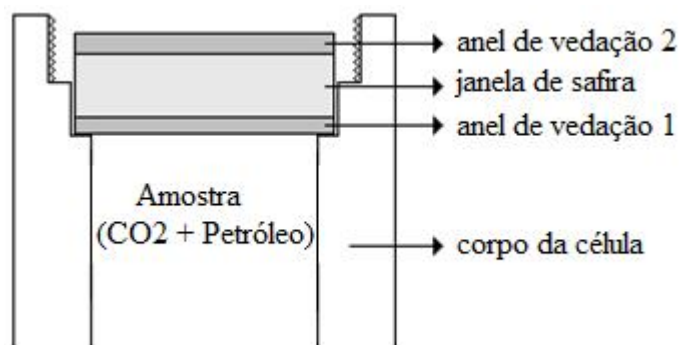


Figura 3.5 - Posicionamento dos componentes dos visores da célula.

Os anéis de vedação da Figura 3.5 podem ser de cobre ou de teflon. Para temperaturas mais baixas (temperatura ambiente) é mais indicado o uso de anéis de teflon e/ou borracha; para temperaturas elevadas (superiores a 70°C) os anéis de teflon podem deformar e causar vazamentos no sistema e/ou trincas nas janelas, colocando em risco a operação do equipamento. Desta forma, foram usados anéis de nylon que são um pouco mais resistentes. Toda a discussão acima (posição da janela/anéis e material dos anéis) vale tanto para o visor frontal como para o lateral. Neste trabalho, para a janela frontal, foi utilizado um anel de teflon na posição do anel de vedação 1 e um anel de cobre na posição do anel de vedação 2. Para a janela lateral, foram utilizados dois anéis de teflon.

A montagem da célula de equilíbrio começa pelo ajuste e aperto dos anéis do pistão. Esta etapa requer cuidados especiais, pois o aperto deve ser o bastante para não permitir a passagem de fluidos para dentro da célula (o que mudaria a composição global) e ao mesmo tempo não deve ser muito forte para evitar a ocorrência de queda de pressão entre os dois lados do pistão. Teoricamente o aperto ideal é aquele que permite o deslizamento do pistão com apenas a força do dedo indicador.

Uma vez montada a célula de equilíbrio, contendo o soluto e o agitador magnético, é conectada à linha de processo, conforme mostrado na Figura 3.3. A linha de processo é dotada de um indicador de temperatura (Marca DIGMEC, Modelo FHMD) que recebe o sinal de um termopar tipo J inserido na célula. A linha possui também um transdutor de Pressão (Marca

SMAR, Modelo LD 301). O transdutor é conectado à linha proveniente da bomba para verificar a pressão real do sistema. Foi usado um transdutor de pressão absoluto com faixa de operação de 0 – 300 bar para medir a pressão do sistema. De acordo com especificação do fabricante, a precisão do equipamento é de 0,125 % da faixa operacional, ou seja, 0,31 bar.

**AM) Agitador Magnético (Marca IKA C-MAG HS-4).** O sistema de agitação tem como objetivo acelerar o alcance do equilíbrio. Para tal, foi inserido dentro da célula um “peixinho” (barra de ferro coberto com uma camada de teflon) acionado pelo agitador magnético inserido logo abaixo da camisa de aquecimento.

**Dispositivo de Infravermelho)** Microscópio digital de infravermelho com zoom de até 200 vezes (Marca Dino Lite Pro, Modelo AM413FIT). As informações obtidas pelo microscópio foram transmitidas e armazenadas em um computador.

Uma vista geral da unidade pode ser verificada na Figura 3.6, enquanto a Figura 3.7 apresenta detalhes da posição do termopar, da linha de alimentação do solvente e do agitador magnético.



Figura 3.6 - Vista geral da unidade de medição de equilíbrio de fases.





Figura 3.7 – Vista frontal da célula mostrando o posicionamento do termopar e da linha de alimentação do solvente.

### 3.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O princípio do método estático-sintético consiste em preparar uma mistura com uma composição global conhecida e observar seu comportamento à medida que se varia a pressão, mantendo-se a temperatura constante ou vice versa. Desta forma, o problema de analisar misturas de fluidos fica reduzido ao problema de sintetizá-las. O procedimento experimental para medidas de equilíbrio de fases, utilizando este tipo de aparato experimental, começa com o carregamento da câmara da bomba com  $\text{CO}_2$ .

Os experimentos devem ser iniciados com uma quantidade de solvente relativamente grande dentro da câmara da bomba, uma vez que o próprio solvente é também utilizado como fluido de pressurização. A simples abertura do cilindro de solvente não é suficiente para deslocar uma quantidade razoável de solvente para dentro da câmara da bomba. Usualmente, com o cilindro de solvente aberto por cerca de duas a três horas, a temperatura do banho de circulação, conseqüentemente da camisa do cilindro da bomba é ajustada em torno de  $10^\circ\text{C}$ . Uma vez a bomba carregada, o esquema de montagem e conexão da célula pode ser iniciado.

O experimento começa pela inserção de quantidades precisas de soluto na célula, de tal forma que a composição global da mistura no início do experimento seja conhecida. Depois que toda a linha é pressurizada e estabilizada em uma pressão de 150,00 bar e 290,15K. A estabilização do sistema (fluxo nulo da bomba) requer cerca de 20 minutos, e deve ser feita com cuidado, pois qualquer vestígio de fluxo pode levar a erros sistemáticos de composição global.

Uma vez estabilizado o sistema, anota-se o volume inicial de solvente contido na bomba e alimenta-se o fluido por meio do manuseio vagaroso da válvula micrométrica V5 até atingir o volume final da bomba, previamente calculada para fornecer a composição global desejada.

Antes de abrir a válvula que conecta o pistão e a linha (V4), a pressão da célula deve ser reduzida de forma a diminuir a diferença de pressão entre a linha e o interior da célula de equilíbrio para poder então ser pressurizado o fundo da célula.

O aquecimento do sistema é então iniciado utilizando o banho de circulação. Por meio do agitador magnético o sistema é continuamente agitado e a pressão interna da célula gradativamente aumentada até atingir a condição de sistema monofásico. A medição do equilíbrio de fases (ponto de bolha) é então iniciada reduzindo a pressão da bomba por meio da programação do controlador da bomba até que o surgimento de uma segunda fase seja visualmente detectado (bolhas para o aparecimento de uma fase vapor). A detecção do ponto de bolha é uma das contribuições inéditas deste trabalho. Para este fim, um dispositivo de infravermelho conectado a um computador foi empregado. Desta forma, o surgimento da primeira bolha na mistura CO<sub>2</sub>/ petróleo pode ser detectado com maior precisão. Neste trabalho, além da filmagem do ponto de bolha, o dispositivo empregado permite aumentar o tamanho do sistema em até 200 vezes. A condição de temperatura e de pressão em que ocorre o início da transição de fases, junto com a composição global, constituem um ponto no envelope de fases. Cada medida é repetida, pelo menos, três vezes. Na sequência, a



temperatura é elevada a outro valor e todo o processo de medição é repetido. Desta forma, para uma composição global fixa, é possível obter uma curva P-T completa.

Após a realização das medidas experimentais, a pressão é reduzida ao mínimo possível (pressão de vapor do solvente). A válvula V5 é fechada para evitar que o soluto entre na câmara do transdutor, na eventualidade de uma manobra inadequada. As válvulas de descarga V3 e V4 são abertas para aliviar a célula. Uma vez a célula de equilíbrio resfriada até a temperatura ambiente, mantendo a válvula V3 aberta e as válvulas V2 e V5 mantidas fechadas, a conexão do termopar é vagarosamente aberta para permitir o escape do solvente contido na célula de equilíbrio. Em hipótese alguma a válvula V5 deve ser aberta, pois pode ocasionar a entrada de soluto na linha de processo, entupindo a mesma ou ocasionando erros sistemáticos nos experimentos subsequentes.

### 3.3 COMENTÁRIOS

O Óleo Marlim empregado neste trabalho apresenta uma viscosidade relativamente alta e, por este motivo, cuidados especiais são necessários na pesagem da quantidade previamente estabelecida. Em seguida uma seringa é utilizada para retirar e pesar a quantidade requerida.

## **4. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### **4.1. PARTE EXPERIMENTAL**

As Figuras 4.1, 4.2 e 4.3 mostram respectivamente, o sistema CO<sub>2</sub>/Óleo Marlim como um sistema bifásico, monofásico e saturado. As três fotografias foram feitas na mesma temperatura. É importante salientar que as escalas mostradas nessas figuras são cerca de 20 vezes maiores que o observado realmente. Isso significa que a bolha mostrada na Figura 4.3 tem um tamanho real 20 vezes menor. Este fato corrobora a capacidade do dispositivo de infravermelho em detectar a transição de fases em sistemas envolvendo óleo.

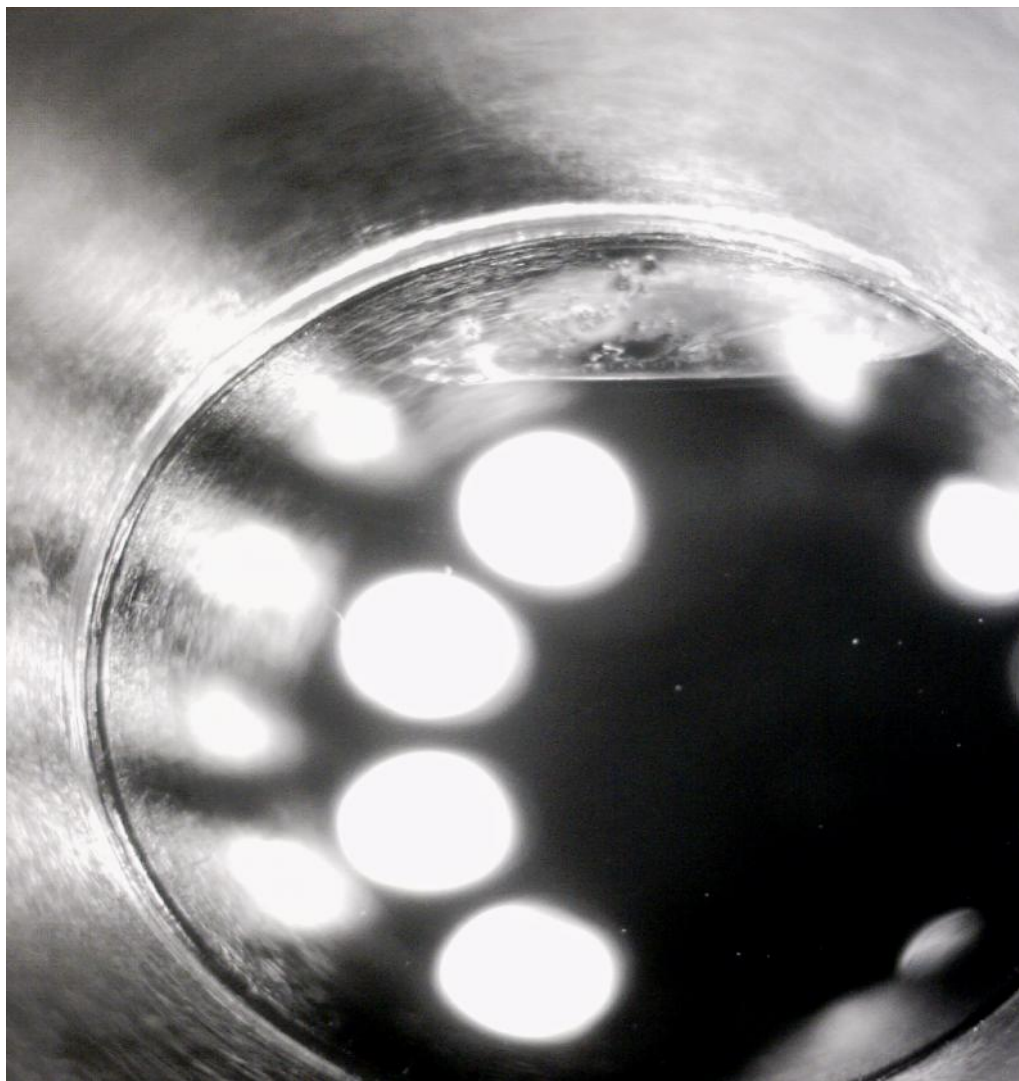


Figura 4.1: Sistema bifásico da mistura CO<sub>2</sub>/Óleo Marlim (escala 1/20).



Figura 4.2: Sistema monofásico da mistura CO<sub>2</sub>/ Óleo Marlim (escala 1/20).

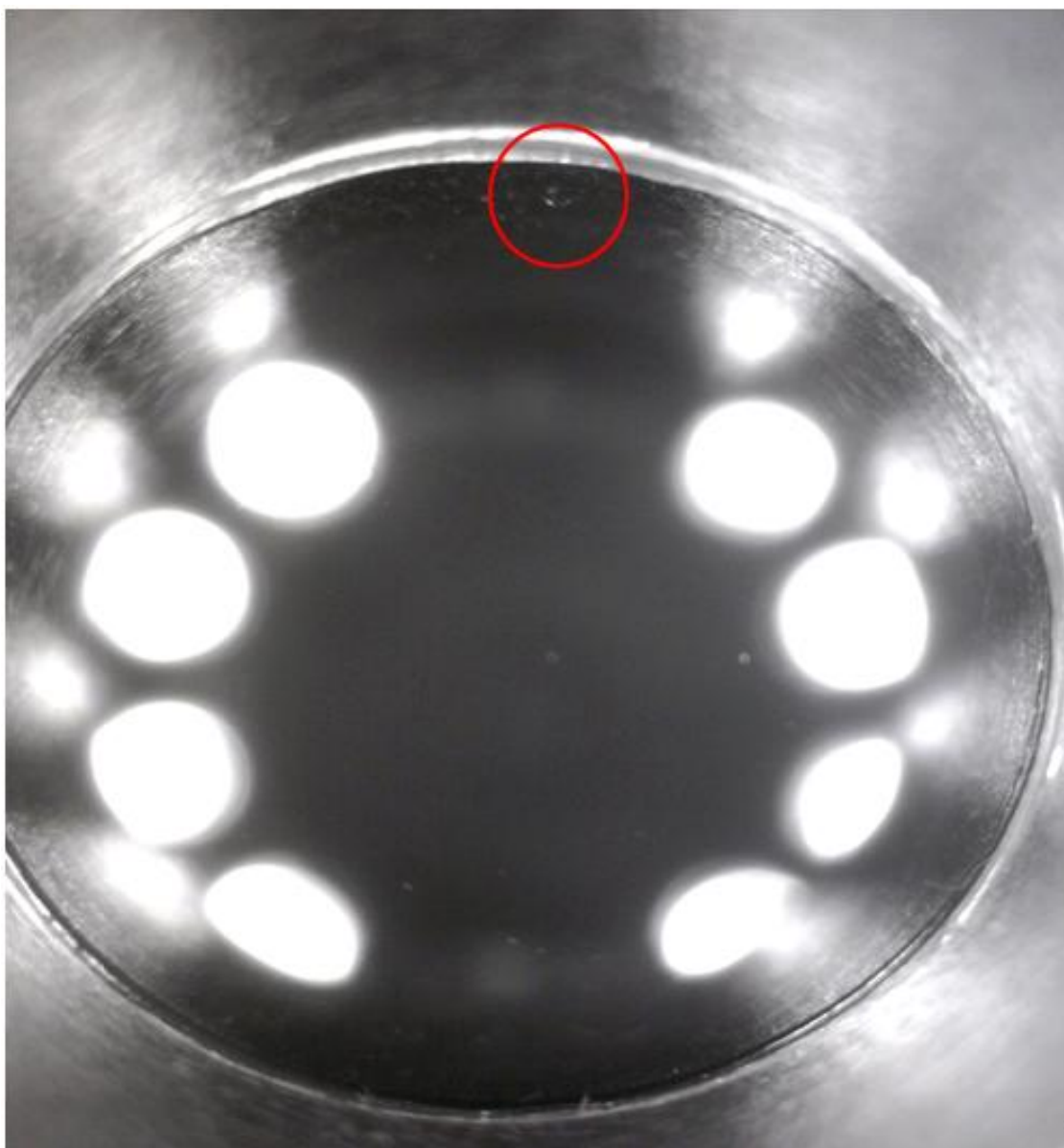


Figura 4.3: Transição de fases do sistema CO<sub>2</sub>/ Óleo Marlim (escala 1/20).

Nesta seção são apresentados os resultados experimentais de equilíbrio de fase obtidos neste trabalho para os sistemas binários envolvendo os seguintes compostos: Óleo Marlim e CO<sub>2</sub> em diversas concentrações.

Na Tabela 4.1 são mostrados os sistemas estudados, nas suas diferentes razões molares (RM) de CO<sub>2</sub>, e suas respectivas faixas de temperatura (T).

Tabela 4.1: Temperaturas medidas para cada porcentagem de Dióxido de Carbono.

Concentração de CO <sub>2</sub>	Temperatura (Kelvin)
16,5	318,15
	343,15
	363,15
	373,15
	383,15
	393,15
20,0	318,15
	343,15
	363,15
	373,15
	383,15
	393,15
25,0	363,15
	373,15
	383,15
	393,15
30,0	318,15
	343,15
	363,15
	373,15
	383,15
	393,15

35,0	363,15
	373,15
	383,15
	393,15

Na Tabela 4.2 são apresentados os valores das medidas experimentais obtidos para o sistema CO<sub>2</sub> (1) + Óleo Marlim (2). Os valores de pressão mostrados na tabela correspondem à média da triplicata para cada ponto.

Tabela 4.2: Dados obtidos no equilíbrio de fases dos experimentos realizados neste trabalho.

T (K)	% CO <sub>2</sub> massa			
	16,5	20	25	30
	P <sub>sat</sub> (bar)			
318,15	64,4± 2	85± 1,8	-----	179,1± 0,1
343,15	91,7± 1,5	112,5± 2	-----	196,35± 0,3
363,15	108± 1,6	145± 2	191± 1,8	231± 0,2
373,15	115± 2,3	152± 2,1	196± 1,8	239± 0,4
383,15	121± 2,1	159± 1,7	204± 1,8	251± 0,1
393,15	127± 1,8	166± 1,9	212± 1,8	259± 0,3

É importante salientar que medidas diretas de transição de fase no petróleo foram obtidas e reportadas pela primeira vez na literatura por este trabalho.

Na Figura 4.4 é apresentado o diagrama P-x dos dados experimentais do sistema binário CO<sub>2</sub> (1) + Óleo Marlim (2) para as isotermas de 318,15K a 393,15K.

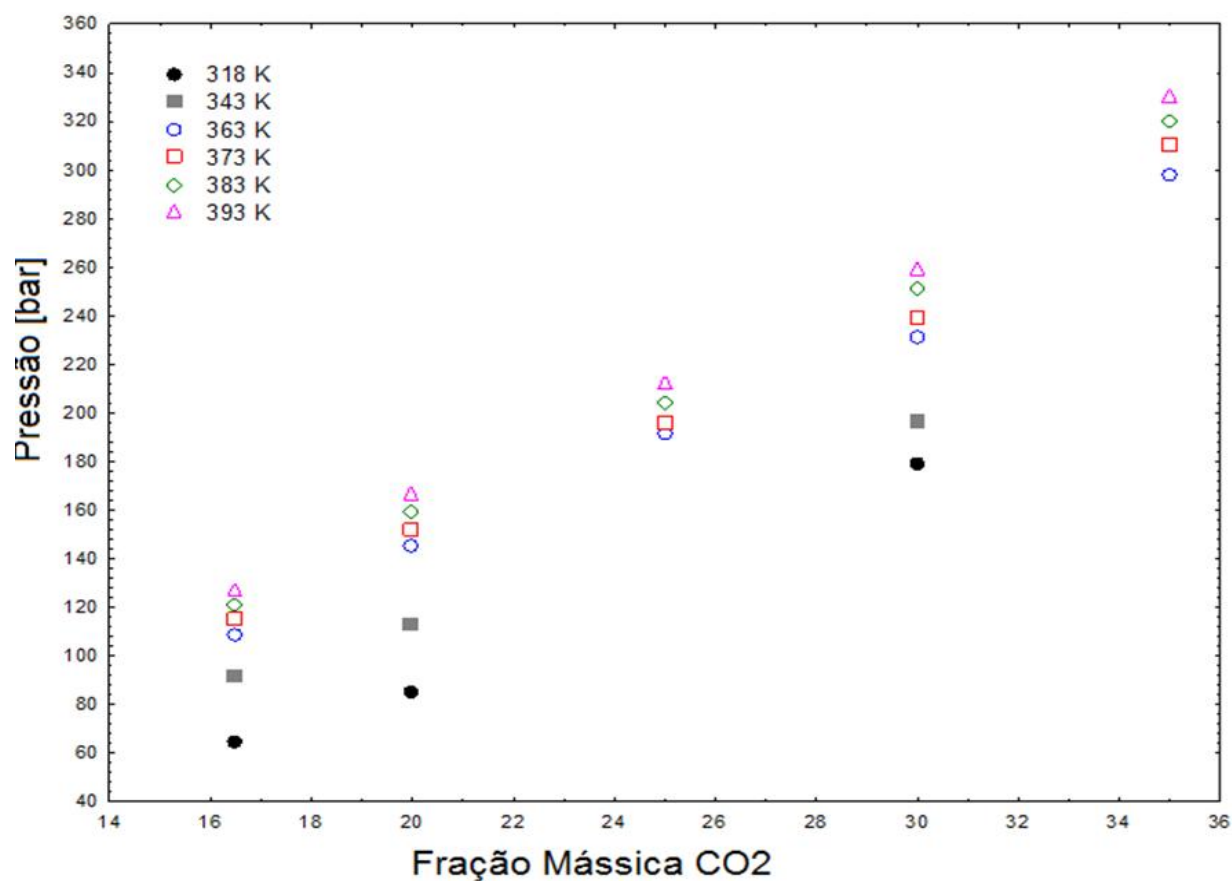


Figura 4.4: Diagrama Pressão x Fração mássica de CO<sub>2</sub>.

Na Figura 4.5 é apresentado o diagrama P-T dos dados experimentais do sistema binário CO<sub>2</sub> (1) + Óleo Marlim (2).



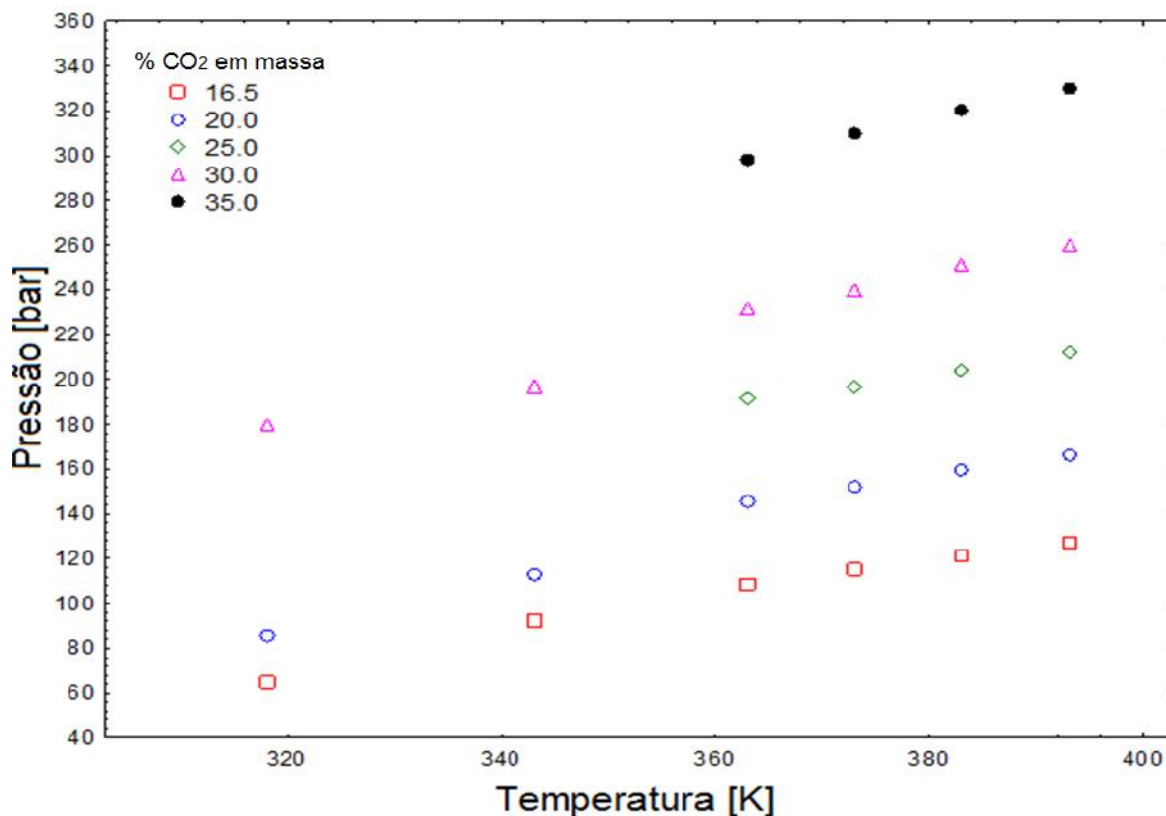


Figura 4.5: Diagrama Pressão x Temperatura.

Uma comparação das Figuras 4.4 e 4.5 mostra que o efeito da temperatura na pressão de transição de fase é menos efetiva do que o efeito da concentração do dióxido de carbono. Por exemplo, mantendo constante a concentração de  $\text{CO}_2$ , uma diferença de 10 graus na temperatura resulta em uma mudança de 9 bar na pressão da transição de fase. Em contrapartida, a temperatura constante, um acréscimo de 5% na concentração de  $\text{CO}_2$  provoca um aumento de 50 bar na pressão de saturação.

#### 4.2. MODELAGEM TERMODINÂMICA

A equação de Peng-Robinson com as modificações descritas no capítulo 2 foi empregada para correlacionar os dados experimentais obtidos. Para este propósito, duas abordagens são empregadas neste trabalho:

#### 4.2.1 ABORDAGEM COMPOSICIONAL.

Nessa abordagem o Óleo Marlim é considerado uma mistura multicomponente (C<sub>5</sub>-C<sub>20+</sub>) totalizando 16 componentes. De posse da análise composicional do óleo mostrado na Tabela 2.2, a composição global de cada composto pode ser determinada, uma vez conhecida a massa total de óleo inserida na célula de equilíbrio. Para efeito de modelagem o parâmetro interação binária do sistema CO<sub>2</sub>/C<sub>i</sub> (sendo i variando de 5 a 20) é determinado através da Equação (2.25), apresentado no capítulo 2. A Figura 4.6 ilustra este tipo de abordagem com 16 sistemas binários

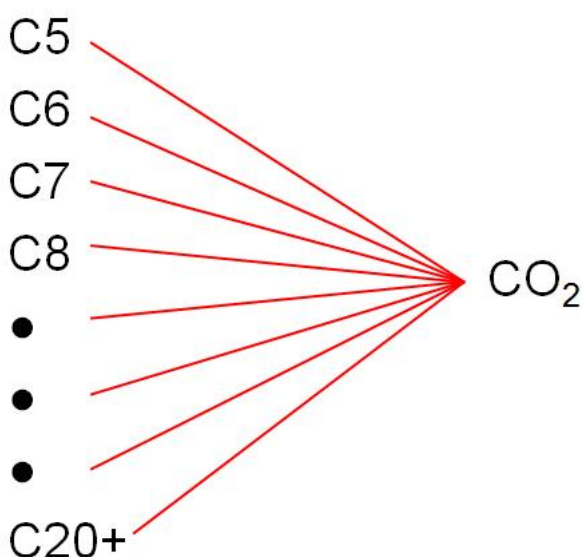


Figura 4.6: Esquema da abordagem composicional.

A pressão crítica da fração C<sub>20+</sub> foi escolhida como variável de ajuste, para minimizar a função objetiva.

$$FO = \sum_{i=1}^{n_{exp}} (P^{exp} - P^{cal.})^2 \quad (4.1)$$

Os resultados da modelagem composicional são apresentados na Figura 4.7. Como esperado, a modelagem composicional consegue descrever bem o comportamento de fases do sistema CO<sub>2</sub>/ Óleo Marlim.

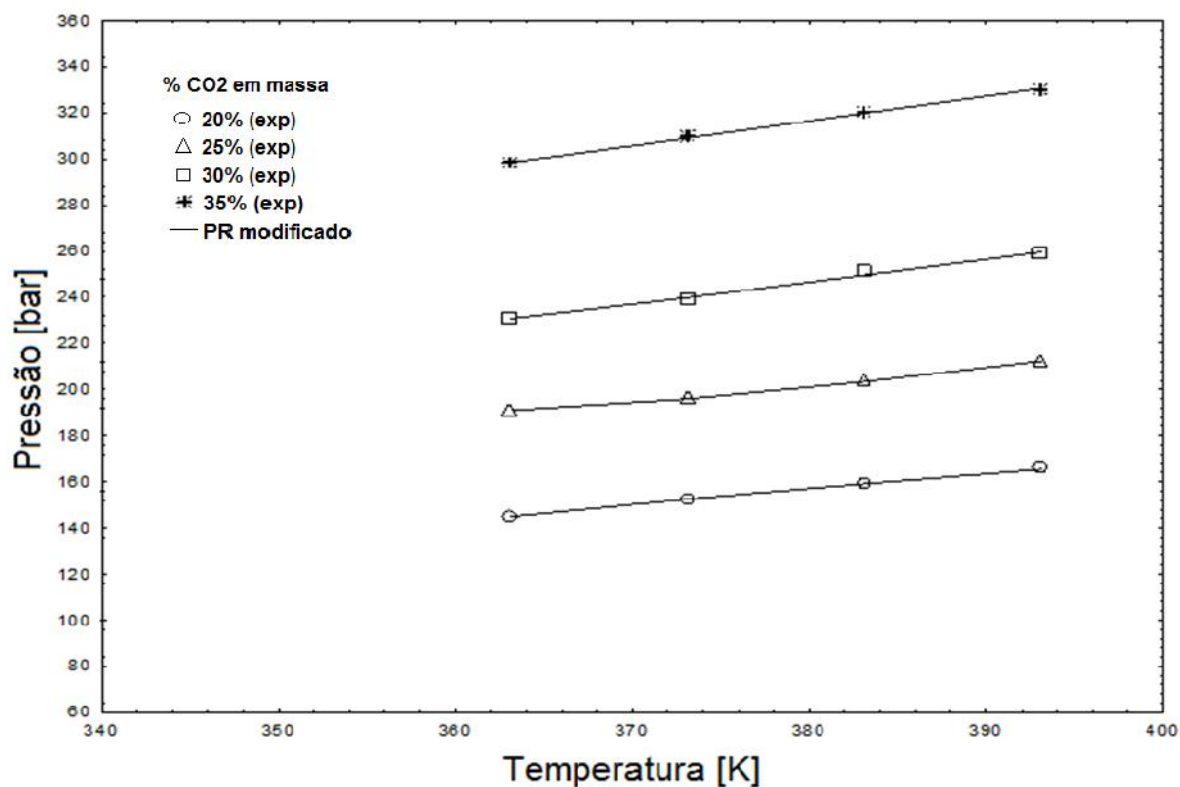


Figura 4.7: Resultados da Modelagem Composicional para o sistema CO<sub>2</sub>/ Óleo Marlim.

#### 4.2.2 ABORDAGEM GLOBAL

Neste caso o Óleo Marlim é considerado como um único composto. O cálculo das propriedades críticas e do fator acêntrico do óleo foi realizado através do esquema apresentado no Apêndice A. Resumidamente, o número médio de átomos de carbono foi estimado ponderando os compostos presentes no óleo com a fração molar fornecida pela análise composicional do próprio óleo. O número médio de átomos de carbono é utilizado por sua vez, para cálculo do peso molecular e da temperatura de ebulição que, junto com a

densidade específica são necessários para os cálculos das propriedades críticas e do fator acêntrico através das Correlações de Cavett, Lee-Kesler e Riazi Daubert.



Figura 4.8: Esquema da abordagem global

A vantagem da abordagem global em relação à composicional reside no fato de que na primeira, o número de parâmetros necessários é bem menor.

A Tabela 4.3 mostra as propriedades médias do óleo, calculadas usando as diferentes correlações descritas no Apêndice A.

Tabela 4.3: Propriedades médias do óleo calculadas com correlações do Apêndice A.

Correlação	$T_{cm}$ (K)	$P_{cm}$ (Bar)	$m$	$V_{cm}$ (cm <sup>3</sup> /mol)
Lee-Kesler	739,550	27,50	0,479	557,709
Riazi-Daubert	745,670	26,10	0,413	711,278
Cavett	774,600	28,10	0,413	610,660

Para a abordagem global, a pressão crítica do óleo e o parâmetro de interação binária foram escolhidos como variáveis ajustáveis. Com o objetivo de avaliar a capacidade preditiva da abordagem global o ajuste de  $P_c$  e  $k_{ij}$  foi feito utilizando a composição de 30% em massa

de CO<sub>2</sub>. Os valores obtidos de  $P_c$  e  $k_{ij}$  foram usados para o cálculo da pressão de saturação nas demais concentrações. Os valores dos parâmetros empregados neste trabalho são mostrados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 Valores das propriedades do óleo usado neste trabalho.

Correlação	$T_{cm}$ (K)	$P_{cm}$ (bar)	$m$	$V_{cm}$ (cm <sup>3</sup> /mol)	$k_{ij}$
Lee-Kesler	739,550	<b>28,77</b>	0,479	557,709	0,1109
Riazi-Daubert	745,670	<b>29,35</b>	0,413	711,278	0,1149
Cavett	774,600	<b>27,46</b>	0,413	610,660	0.1167

Os resultados da modelagem global são mostrados nas Figuras 4.9, 4.10 e 4.11 para as três correlações empregadas neste trabalho. A observação destas figuras mostra que a abordagem global apresenta um desempenho inferior quando comparado à abordagem composicional (Figura 4.7). É importante salientar que a abordagem composicional utiliza um conjunto de 15 parâmetros de interação binária, enquanto a abordagem global faz uso de apenas um parâmetro. A capacidade preditiva da abordagem global também pode ser considerada boa exceto para baixas concentrações de CO<sub>2</sub> em altas temperaturas onde um desvio relativamente grande foi observado.

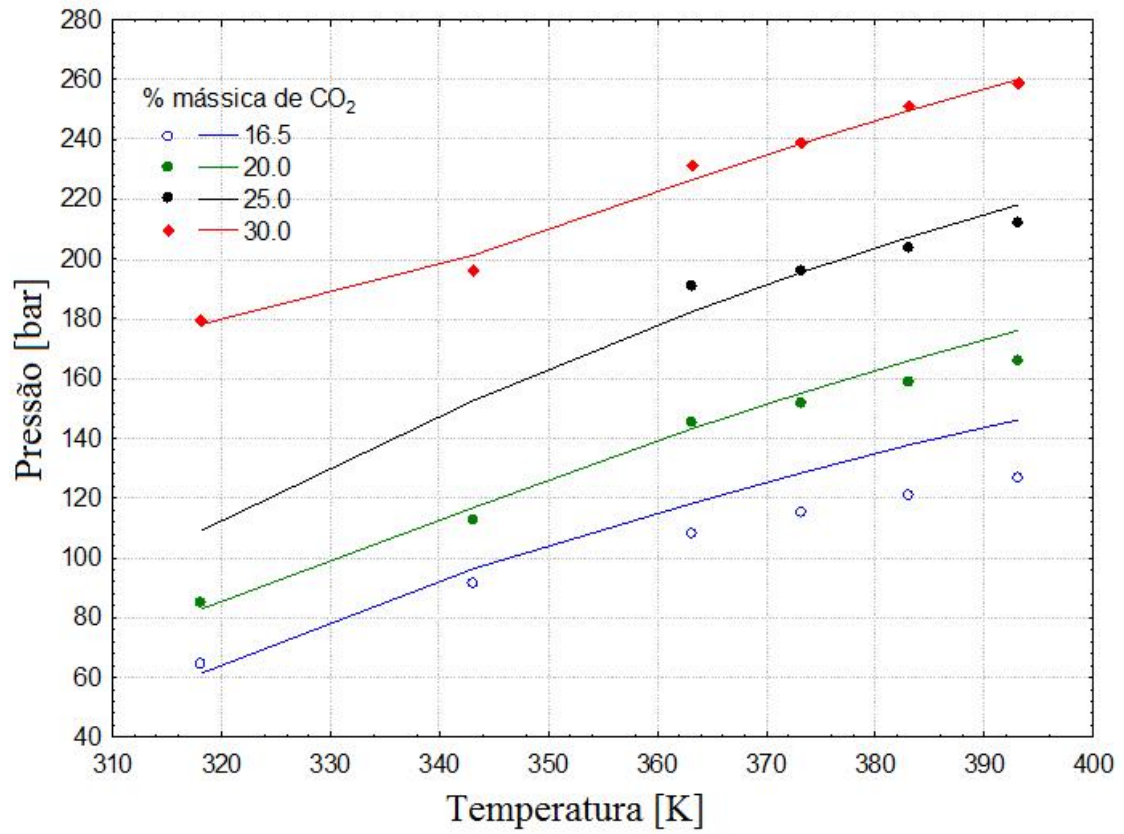


Figura 4.9: Modelagem global usando a correlação de Lee-Kesler.

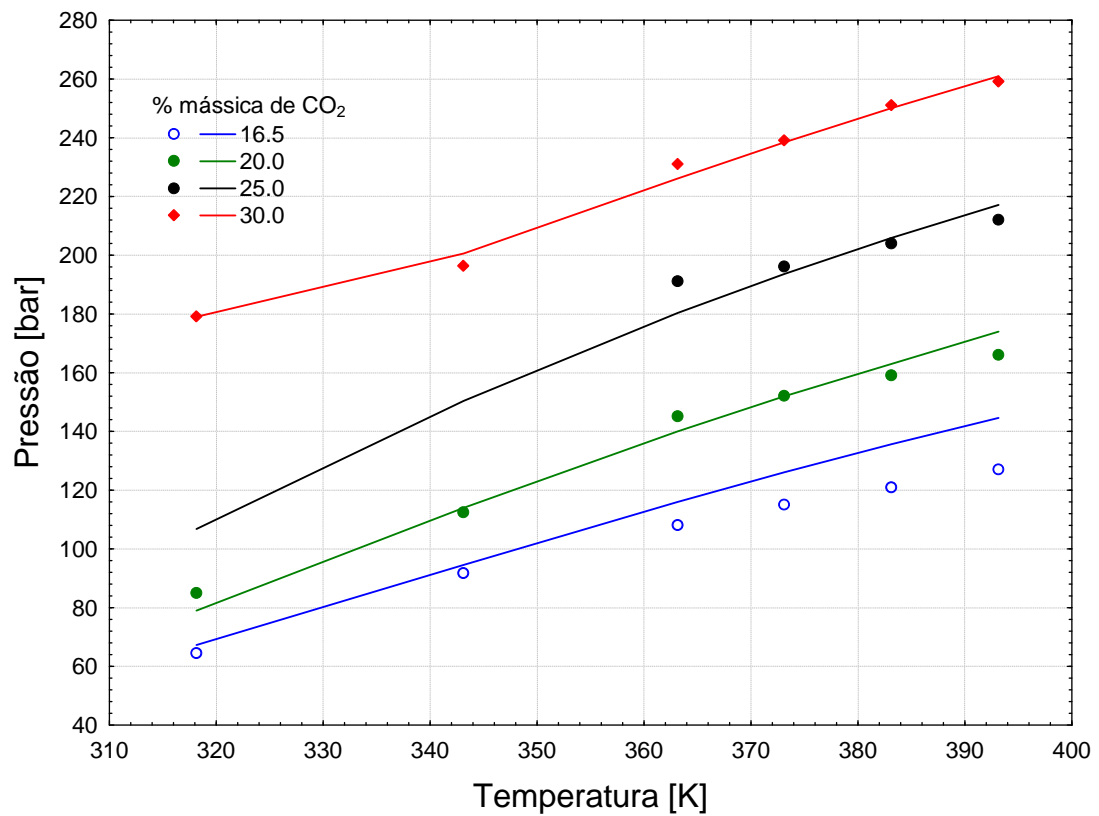


Figura 4.10: Modelagem global usando a correlação de Cavett.

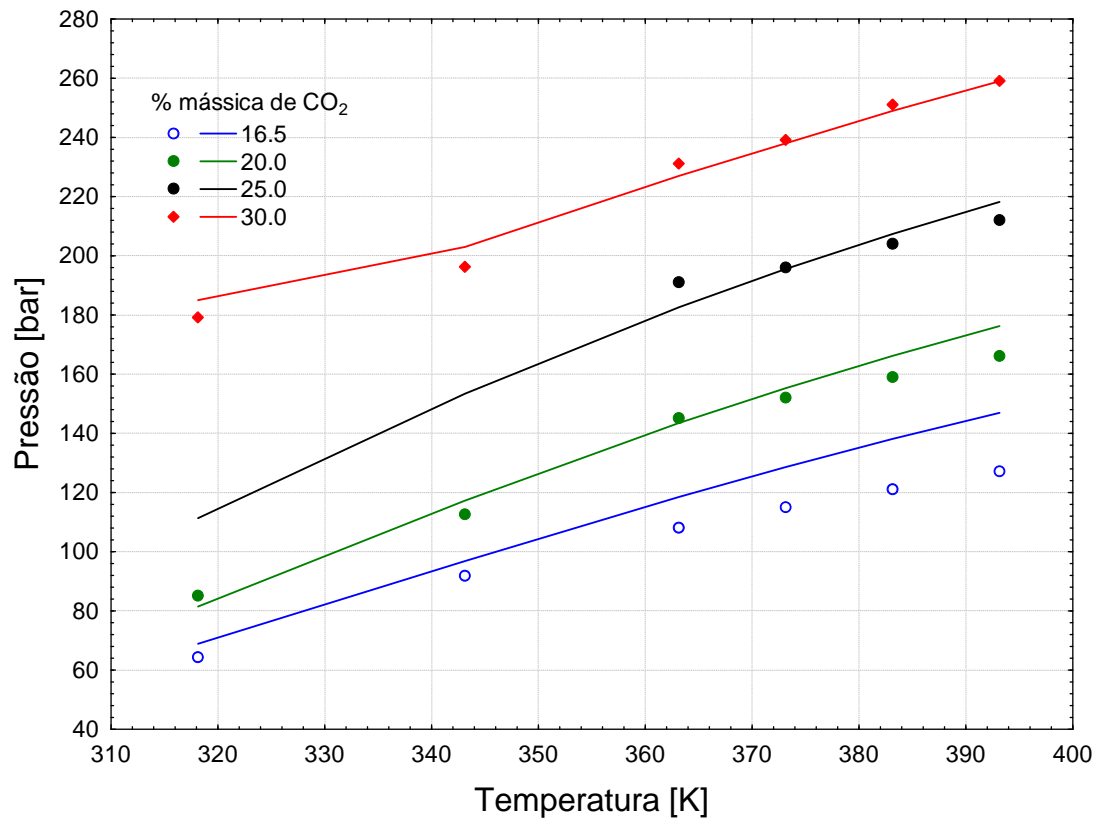


Figura 4.11 Modelagem global usando a correlação de Riazi-Daubert.

## 5. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram apresentados resultados experimentais e as modelagens termodinâmicas do sistema Dióxido de Carbono/ Óleo Marlim em elevadas pressões e temperaturas. Estes dados são necessários para trabalhos sobre recuperação melhorada do petróleo. Os resultados obtidos mostram que o esquema experimental montado utilizando o dispositivo de infravermelho foi adequado para o sistema em termos de repetibilidade e se mostrou bem robusto.

Os resultados mostram que a temperatura tem um menor efeito na pressão de saturação do sistema, em contraste com a concentração de dióxido de carbono, que demonstrou forte influencia na pressão de saturação.

A abordagem global apesar de apresentar um desempenho inferior quando comparado à abordagem composicional, mostrou-se adequada para correlacionar dados de pressão de saturação do sistema dióxido de carbono / Óleo Marlim, sugerindo que este pode ser tratado como um sistema binário.

## 6. SUGESTÕES

Durante os experimentos foi observada a precipitação de sólidos, principalmente durante quedas bruscas de pressões no sistema. Porém não foram investigados a fundo por fugir do foco deste trabalho. Estas precipitações são provocadas pela incompatibilidade  $\text{CO}_2$ /asfaltenos fazendo com que estes últimos precipitem. A precipitação de asfaltenos é um assunto abundante na literatura, pois pode impactar de forma negativa a recuperação melhorada de petróleo. Uma vez que o dispositivo empregado possibilitou essa detecção, sugere-se como futuro trabalho investigar o ponto de precipitação dos asfaltenos.

Sugere-se também a injeção do metano junto com  $\text{CO}_2$  em proporções diferentes, uma vez que o metano é um dos principais gases presentes nos reservatórios.



## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aguilar R.A., Temtem M., Ribeiro T. C. A visual acoustic high pressure-cell for the study of critical behavior of nonsimple mixture, *Review of Scientific Instruments*, 75, 10, 2004
- Amarnath A., Enhanced Oil Recovery Scoping Study; *EPRI*, Palo Alto, CA:1999. TR-113836.
- Ball S. J., Goodwin A.R.H., Trusler J.P.M., Phase behavior and Physical properties of petroleum reservoir fluid from acoustic measurements, *Journal of Petroleum science & Engineering*, 34, 1-11, 2002.
- Carrier H., Plantier F., Daridon J.L., Lagourette B., Lu Z., Acoustic method for measuring asphaltene flocculation in crude oils. *Journal of Petroleum science & Engineering*, 27, 111-17, 2000.
- Dohrn R.; Brunner, G. High Pressure Fluid-Phase Equilibria: Experimental Methods and Systems Investigated (1988-1993). *Fluid Phase Equilibria*, V.106, pp. 213-282, 1995.
- Fornari R.E., Alessi P., Kikic I., High pressure fluid phase equilibria: experimental methods and systems investigated (1978-1987). *Fluid Phase Equilibria*, 1990, 57, 1-33.
- Hassan S. Naji; Characterizing Pure and Undefined Petroleum Components; *International Journal of Engineering & Technology IJET-IJENS Vol:10 No:02*.
- Mehl A., Estudo do Equilíbrio de Fases de Hidrocarbonetos e CO<sub>2</sub> supercrítico. *PEQ/COPPE/UFRJ*, Rio de Janeiro, 2009, Tese de Doutorado.
- M.R. Riazi; Characterization and Properties of Petroleum Fractions. *ASTM International Standards Worldwide*, First Edition, 2005.
- Nagahama K., VLE measurements at elevated pressures for process development, *Fluid Phase Equilibria*, 1996, 116, 361-372.
- Oliveira M.B.; Queimada A.J.; Kontogeorgis G.M.; Coutinho J.A.P.; Evaluation of the CO<sub>2</sub> behavior in binary mixtures with alkanes, alcohols, acids and esters using the Cubic-Plus-Association Equation of State. *Journal of Supercritical Fluids*, 55, 876-892, 2011.

Pedersen K. S, Fredenslund A, Thomassen P, Properties of Oils and Natural Gases, Gulf Publishing Company, Houston, Texas, 1989.

Peng S.Y., Robinson D.B.; A new two constant equation of state. *Ind Eng. Chem. Fund.* 8, 59-64. 1976.

Prausnitz JM and Firoozabadi A. Molecular-Thermodynamic Framework for Asphaltene-Oil Equilibria. *AIChE Journal*, 1998, 44, 1188-1199.

Prausnitz, J.M., Lichtentaler, R.N. e de Azevedo, E.G. Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria. Third edition, Prentice Hall, Madrid, 2000.

Radosz, Maciej; Ronald L. Cotterman' and John M. Prausnitz. Phase Equilibria in Supercritical Propane Systems for Separation of Continuous Oil Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1987, 26, 731-737.

Reid R.C., Prausnitz J.M., Poling B.E., The properties of gases and liquids, McGraw-Hill Book Company, Fourth Edition, 1987.

Shariati A., Peters C.J., Moshfeghian M. Bubble point pressure of some selected carbon dioxide + Synthetic C<sub>6+</sub> Mixtures, *Journal of Chemical Engineering data*, 43, 5, 785-788, 1998.

Yuan S., J.Ye, and Z.Sun, , Theory and Practice in Gas-Condensate Reservoir Development. *China Petroleum Industry Press*, Beijing, China, 2003.

William D. McCain Jr.; The Properties of Petroleum Fluids; Penn Well Books; Second Edition; 1990.

Zhao SQ, Wang RA, Lin SX; Title: High-pressure phase behavior and equilibria for Chinese petroleum residua and light hydrocarbon systems. *Petroleum Science and Technology* 2006, 24 (3-4): 285- 295.

<http://www.planetseed.com/pt-br/node/15885> - Artigo consultado em 09/02/2013.

## Apêndice A

### Determinações das propriedades do petróleo

Algumas propriedades tais como densidade, viscosidade, e difusividade são encontradas tabeladas, outras podem ser calculadas. O método selecionado para o cálculo de tais propriedades físicas é importante, pois afeta a acurácia na estimação das mesmas.

#### A. Métodos para o cálculo de propriedades críticas.

Neste trabalho foram utilizados alguns métodos para o cálculo das propriedades e, tiveram seus resultados devidamente comparados visando uma diminuição na propagação de erros quando utilizadas na fórmula da equação de estado selecionada.

#### A.1. CORRELAÇÕES DE RIAZI-DAUBERT

Riazi e Daubert (1987) desenvolveram um conjunto de equações para a predição de propriedades de frações de petróleo de indefinidos números de carbonos.

Se fornecidos a densidade específica (SG- specific gravity) e a temperatura de ebulição (Tb- boiling point) ou então o peso molecular (MW- molecular weight) das frações de petróleo é obtida uma estimativa das propriedades físicas destas frações:

##### A.1.1 Peso Molecular (MW)

Podem ser estimados valores do peso molecular (MW), se os valores da densidade específica (SG) e da temperatura de ebulição (Tb) forem fornecidos.

$$MW = 42,965k^{1,26007}SG^{4,98308}\exp(2,097 \times 10^{-4}k - 7,78712SG + 2,08476 \times 10^{-3}kSG) \quad (\text{A.1})$$

onde,

$$k = \frac{Tb}{1,8} \quad (A.2)$$

#### A.1.2 Temperatura Normal de Ebulição (Tb)

Se fornecido o valor da massa molecular, rearranjando-se a equação abaixo e fazendo-se iterações de k, pode-se obter a temperatura de ebulição de desconhecidas frações do petróleo.

$$f(k) = 42,965k^{1,26007}SG^{4,98308}\exp(2,097 \times 10^{-4}k - 7,78712SG + 2,08476 \times 10^{-3}kSG) - MW = 0 \quad (A.3)$$

#### A.1.3 Temperatura Crítica (Tc)

$$Tc = 17,14194k^{0,81067}SG^{0,53691}\exp(-9,314 \times 10^{-4}k - 0,544442SG + 6,4791 \times 10^{-4}kSG) \quad (A.4)$$

#### A.1.4 Pressão Crítica (Pc)

$$Pc = 46,35124404 \times 10^5 k^{-0,4844}SG^{4,0846}\exp(-8,505 \times 10^{-3}k - 4,8014SG + 5,749 \times 10^{-3}kSG) \quad (A.5)$$

#### A.1.5 Volume Crítico (Vc)

$$Vc = 9,689574 \times 10^{-4} k^{0,7506}SG^{-1,2028}\exp(-2,64222 \times 10^{-3}k - 0,26404SG + 1,971 \times 10^{-3}kSG) \quad (A.6)$$

#### A.1.6 Compressibilidade Crítica (Zc)

A compressibilidade crítica pode ser calculada pela equação de estado dos gases reais no ponto crítico como abaixo:

$$Zc = \frac{PcVcMW}{RTc} = \frac{PcVcMW}{10,732Tc} \quad (A.7)$$

#### A.1.7 Fator de Watson (K)

De acordo com a definição, o fator de Watson pode ser calculado pela fórmula abaixo:

$$K = \frac{Tb^{1/3}}{SG} \quad (A.8)$$

#### A.1.8 Fator Acêntrico (Correlação de Edmister)

$$\check{S} = \frac{\frac{3}{7} \log \left[ \frac{Pc}{14,696} \right]}{\left[ \left( \frac{Tc}{Tb} \right) - 1 \right] - 1} \quad (A.1)$$

#### A.1.9 Fator Acêntrico (Correlação de Korsten)

$$\check{S} = \frac{0,5899 \log \left[ \frac{Pc}{14,696} \right]}{\left[ \left( \frac{Tc}{Tb} \right)^{1,3} - 1 \right] - 1} \quad (A.20)$$

onde Tb e Tc estão em °R , Pc em psia e Vc em  $ft^3/lb$  .

### A.2. CORRELAÇÕES DE LEE-KESLER.

Lee e Kesler (1976) desenvolveram um conjunto de equações para avaliar as propriedades físicas de frações indefinidas do petróleo. As propriedades físicas podem ser estimadas se fornecidos os valores de densidade específica e temperatura de ebulição ou peso molecular das frações de petróleo.

#### A.2.1 Peso Molecular (MW)

Os valores do peso molecular (MW) podem ser estimados se os valores da densidade específica (SG) e da temperatura de ebulição (Tb) forem fornecidos.

$$\begin{aligned}
MW = & -12272,6 + 9486,4SG + (8,3741 - 5,9917SG)k \\
& + (1 - 0,77084SG - 0,02058SG^2)(0,7465 - \frac{222,466}{k})\frac{10^7}{k} \\
& + (1 - 0,80882SG + 0,02226SG^2)(0,3228 - \frac{17,335}{k})\frac{10^{12}}{k^3}
\end{aligned} \tag{A.31}$$

onde,

$$k = Tb / 1,8 \tag{A.12}$$

#### A.2.2 Temperatura Normal de Ebulição (Tb)

Se fornecido o valor da massa molecular, rearranjando-se a equação abaixo e fazendo-se iterações de k, a temperatura de ebulição de frações desconhecidas do petróleo pode ser obtida.

$$\begin{aligned}
f(k) = & -12272,6 + 9486,4SG + (8,3741 - 5,9917SG)k \\
& + (1 - 0,77084SG - 0,02058SG^2)\left(0,7465 - \frac{222,466}{k}\right)\frac{10^7}{k} \\
& + (1 - 0,80882SG + 0,02226SG^2)(0,3228 - \frac{17,335}{k})\frac{10^{12}}{k^3} - MW = 0
\end{aligned} \tag{A.4}$$

#### A.2.3 Temperatura Crítica (Tc)

$$Tc = 1,8 \left[ 189,8 + 450,6SG + (0,4244 + 0,1174SG)k + \frac{(0,1441 - 1,0069SG)10^5}{k} \right] \tag{A.5}$$

#### A.2.4 Pressão Crítica (Pc)

$$Pc = 14,5038 \exp \left\{ \begin{aligned} & 5,689 - \frac{0,0566}{SG} - \left( 0,43639 + \frac{4,1216}{SG} + \frac{0,21343}{SG^2} \right) \frac{k}{10^3} \\ & + (0,47579 + \frac{1,182}{SG} + \frac{0,15302}{SG^2}) \frac{k^2}{10^6} - (2,4505 + \frac{9,9099}{SG^2}) \frac{k^3}{10^{10}} \end{aligned} \right\} \tag{A.6}$$

## A.2.5 Fator Acêntrico

$$\tilde{S} = -7,904 + 0,1352K - 0,007465K^2 + 8,359T_{br} + \frac{(1,408 - 0,01063K)}{T_{br}} \quad (A.7)$$

$$T_{br} > 0.8$$

ou

$$\tilde{S} = \frac{-\ln\left(\frac{Pc}{14,696}\right) - 5,92714 + \frac{6,09648}{T_{br}} + 1,28862 \ln(T_{br}) - 0,169347T_{br}^6}{15,2518 - \frac{15,6875}{T_{br}} - 13,4721 \ln(T_{br}) + 0,43577T_{br}^6} \quad (A.8)$$

$$T_{br} \leq 0.8$$

onde,

$$T_{br} = \frac{T_b}{T_c} \quad (A.9)$$

$$K = \frac{T_b^{1/3}}{SG} \quad (A.19)$$

A.2.6 Compressibilidade Crítica ( $Z_c$ )

$$Z_c = 0,2905 = 0,0850\tilde{S} \quad (A.10)$$

A.2.7 Volume Crítico ( $V_c$ )(definição geral)

$$V_c = \frac{RT_c Z_c}{MWP_c} \quad (A.11)$$

Onde  $T_b$  e  $T_c$  estão em  $^{\circ}R$ ,  $P_c$  em psia e  $V_c$  está em  $ft^3/lb$ .

### A.3 CORRELAÇÕES DE CAVETT.

Cavett (1962) desenvolveu um conjunto de equações para estimar propriedades físicas de frações desconhecidas do petróleo.

#### A.3.1. Peso Molecular (MW) (correlação de Soreide)

$$\begin{aligned} f(MW) &= 1071,28 - 9,417 \times 10^4 MW^{-0,03522} SG^{3,266} \\ \exp(-4,922 \times 10^{-3} MW - 4,7685 SG + 3,462 \times 10^{-3} MWSG) - k &= 0 \end{aligned} \quad (A.12)$$

onde,

$$T_b = 1,8k \quad (A.3)$$

#### A.3.2 Temperatura Normal de Ebulição (Tb) (correlação de Soreide)

$$\begin{aligned} k &= 1071,28 - 9,417 \times 10^4 MW^{-0,03522} SG^{3,266} \\ \exp(-4,922 \times 10^{-3} MW - 4,7685 SG + 3,462 \times 10^{-3} MWSG) &= 0 \end{aligned} \quad (A.13)$$

#### A.3.3 Temperatura Crítica (Tc)

$$T_c = 1,8 \left[ \begin{aligned} &426,7062278 + 0,95187183 F - 6,01889 \times 10^{-4} F^2 \\ &- 4,95625 \times 10^{-3} (API) F + 2,160588 \times 10^{-7} F^3 \\ &+ 2,949718 \times 10^{-6} (API) F^2 + 1,817311 \times 10^{-8} (API^2) F^2 \end{aligned} \right] \quad (A.14)$$

#### A.3.4 Pressão Crítica (Pc)

$$P_c = 14,5038 \times 10^6 \left[ \begin{aligned} &1,6675956 + 9,412011 \times 10^{-4} F - 3,047475 \times 10^{-6} F^2 \\ &- 2,087611 \times 10^{-5} (API) F + 1,5184103 \times 10^{-9} F^3 \\ &+ 1,1047899 \times 10^{-8} (API) F^2 - 4,8271599 \times 10^{-8} (API^2) F \\ &+ 1,3949619 \times 10^{-10} (API^2) F^2 \end{aligned} \right] \quad (A.15)$$

onde,

$$API = \frac{141,5}{SG(288,15)} - 131,5 \quad (A.25)$$



$$F = T_b - 459,67 \quad (\text{A.166})$$

#### A.3.5 Volume Crítico (Vc)

$$V_c = \frac{10,732T_c}{MWP_c[3,72 + 0,26(5,811 + 4,919\check{S} - 7)]} \quad (\text{A.27})$$

#### A.3.6 Fator Acêntrico (correlação de Korsten)

$$\check{S} = \frac{0,5899 \log \left[ \frac{P_c}{14,696} \right]}{\left[ \left( \frac{T_c}{T_b} \right)^{1,3} - 1 \right] - 1} \quad (\text{A.11})$$

### A.4 MODELOS DE REGRESSÃO PARA KATZ-FIROOZABADI.

Ao fazer o gráfico de Katz-Firoozabadi (1978) das propriedades versus o número de carbonos são observadas várias discrepâncias das propriedades críticas e do fator acêntrico dos carbonos C-30 ao C-32 (Naji, 2010). Por consequência, estes dados foram ajustados por regressão em função do número de carbonos. Os dados ajustados foram melhores que o conjunto de dados originais. A seguir encontram-se os modelos utilizados para a regressão.

#### A.4.1 Densidade Específica (SG)

$$SG(n) = 0,6839638(n-5)^{0,08661026} \quad (\text{A.28})$$

#### A.4.2 Temperatura Normal de Ebulição (Tb)

$$\begin{aligned} Tb(n) = & -2,238720 \times 10^{-4}(n-5)^4 + 2,916260 \times 10^{-2}(n-5)^3 \\ & -1,593227(n-5)^2 + 54,72655(n-5) + 553,347 \end{aligned} \quad (\text{A.29})$$

#### A.4.3 Peso Molecular (MW)

$$MW(n) = -5,763156 \times 10^{-6} (n-5)^5 + 7,293105 \times 10^{-4} (n-5)^4 - 0,03341596 (n-5)^3 + 0,5740517 (n-5)^2 + 10,24725 (n-5) + 72,53757 \quad (\text{A.30})$$

#### A.4.4 Temperatura Crítica (Tc)

$$Tc(n) = 1,061646 \times 10^{-5} (n-5)^5 - 1,531576 \times 10^{-3} (n-5)^4 + 9,013331 \times 10^{-2} (n-5)^3 - 2,918742 (n-5)^2 + 65,48304 (n-5) + 862,5991 \quad (\text{A.31})$$

#### A.4.5 Pressão Crítica (Pc)

$$Pc(n) = -1,392 \times 10^{-5} (n-5)^5 + 2,0546 \times 10^{-3} (n-5)^4 - 1,1734 \times 10^{-1} (n-5)^3 + 3,3169 (n-5)^2 - 51,804 (n-5) + 540,31 \quad (\text{A.32})$$

#### A.4.6 Fator Acêntrico ( )

$$\check{S}(n) = -4,218910 \times 10^{-4} (n-5)^2 + 3,778880 \times 10^{-2} (n-5) + 0,2137524 \quad (\text{A.33})$$

#### A.4.7 Volume Crítico (Vc)

$$Vc(n) = 9,938654 \times 10^{-9} (n-5)^6 - 5,895663 \times 10^{-7} (n-5)^5 + 1,397745 \times 10^{-5} (n-5)^4 - 1,680218 \times 10^{-4} (n-5)^3 + 1,068398 \times 10^{-3} (n-5)^2 - 3,259080 \times 10^{-3} (n-5) + 6,629303 \times 10^{-2} \quad 6 \leq n \leq 12 \quad (\text{A.34})$$

$$Vc(n) = -1,166886 \times 10^{-6} (n-12)^2 + 1,117455 \times 10^{-4} (n-12) + 0,06299288 \quad (\text{A.31})$$

$$12 \leq n \leq 50$$

7)

#### A.4.8 Compressibilidade Crítica ( $Z_c$ )

A compressibilidade crítica deve ser calculada pela equação de estado dos gases reais:

$$Z_c = \frac{P_c V_c MW}{RT_c} = \frac{P_c V_c MW}{10,732 T_c} \quad (\text{A.8})$$

#### A.4.9 Fator de Watson( $K$ )

$$K = \frac{T_b^{1/3}}{SG} \quad (\text{A.9})$$

### A.5 CÁLCULO DAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DO ÓLEO.

Foi realizado o cálculo das propriedades termodinâmicas para todos os componentes do óleo fornecido. A Tabela 2.2 no capítulo 2 fornece a análise composicional do óleo Marlim. Depois de calculado, geraram-se gráficos de comparação dos valores obtidos para verificar a acurácia dos métodos utilizados.

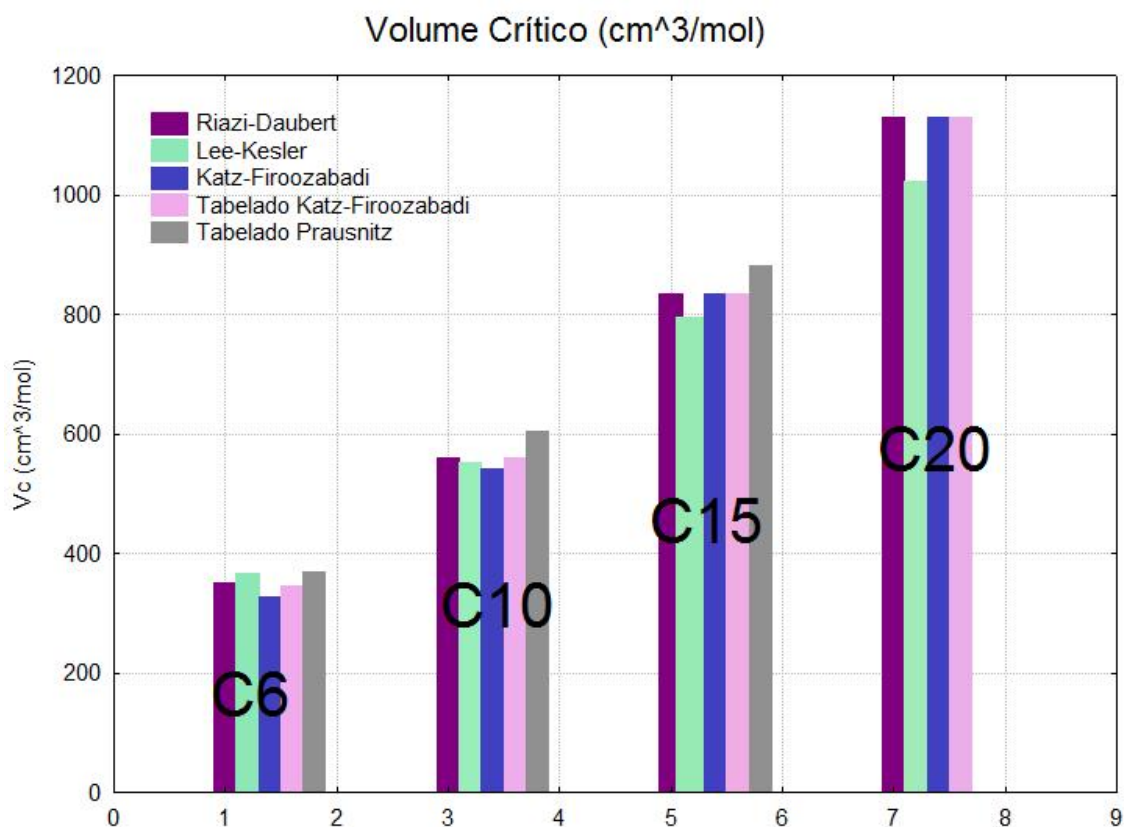


Figura A.1 – Comparação dos valores de volume crítico obtidos nos diversos métodos.

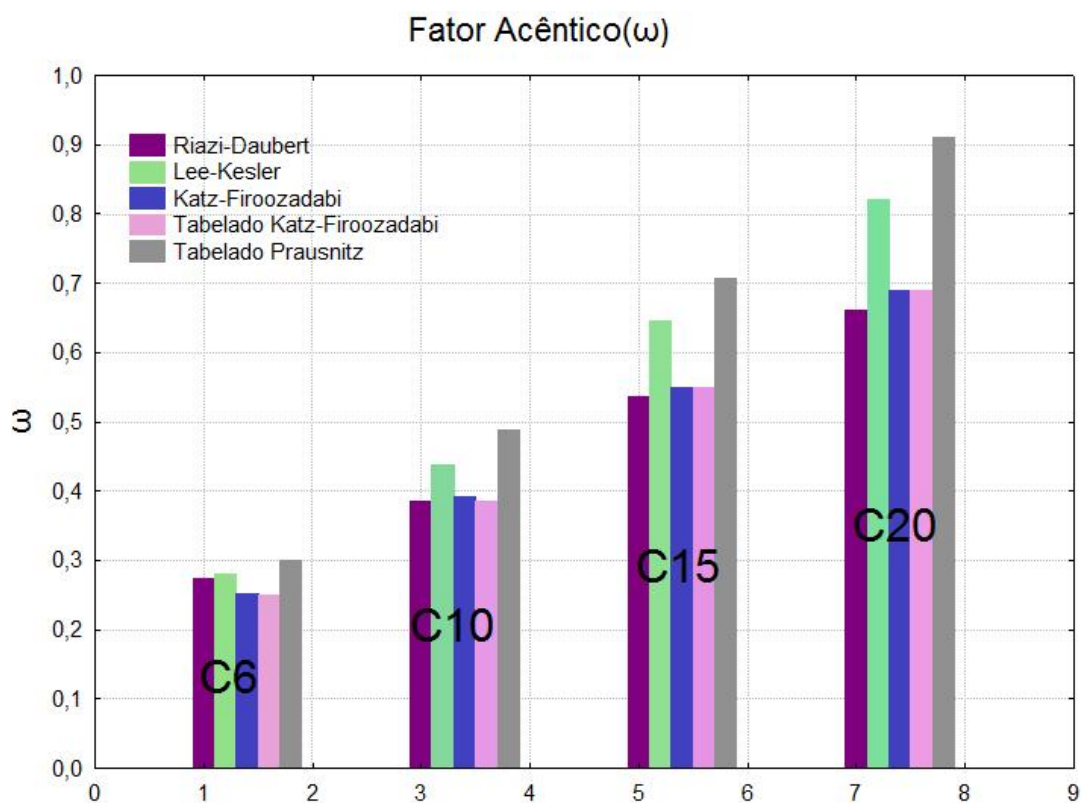


Figura A.2 – Comparação dos valores de fator acêntrico obtidos nos diversos métodos.

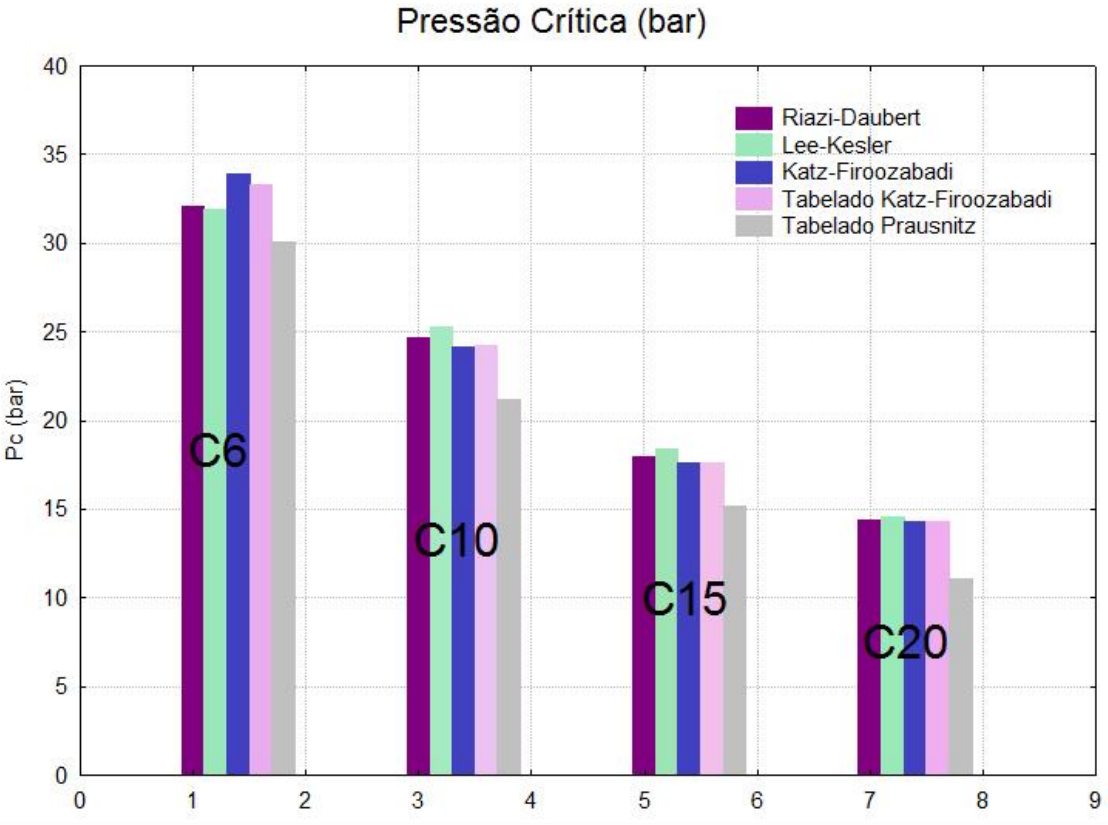


Figura A.3 – Comparação dos valores de pressão crítica obtidos nos diversos métodos.

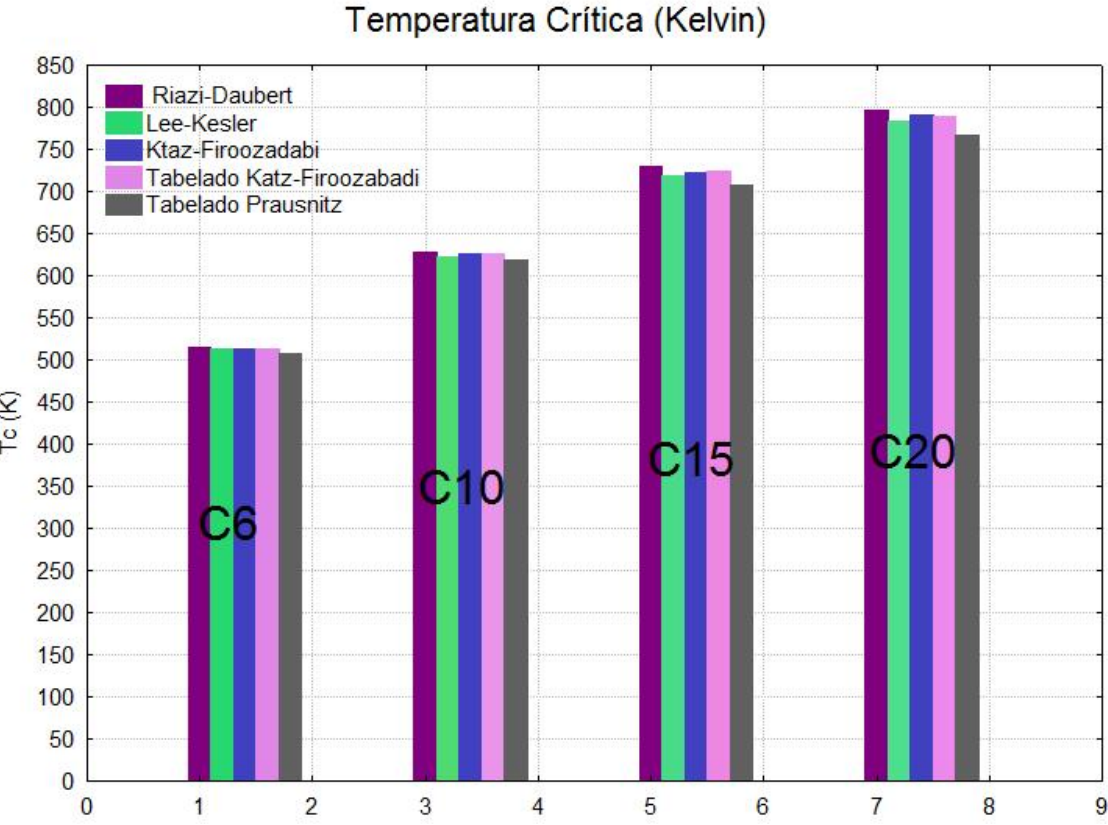


Figura A.2 – Comparação dos valores de temperatura crítica obtidos nos diversos métodos

Quando os componentes são puros, calculam-se as propriedades dos componentes puros. Entretanto para o cálculo de análise global, que considera somente o parâmetro de interação do óleo com o CO<sub>2</sub>, necessita-se das propriedades médias globais para então serem calculados os parâmetros a e b de Peng-Robinson Equações 2.15 e 2.16.

Para o cálculo das propriedades médias globais, primeiramente calcula-se o número de carbono médio do óleo, multiplicando-se o número de carbono pela sua fração molar. Para tal cálculo foi montada a Tabela A.1.

Tabela A.1- Cálculo do número médio de carbono no óleo.

<b>n</b> <b>Número de</b> <b>átomos de</b> <b>carbono</b>	<b>xi</b> <b>Fração molar</b>	<b>n x xi</b>
5	0,001872809	0,009364
6	0,008347456	0,050085
7	0,044438722	0,311071
8	0,104281338	0,834251
9	0,114042694	1,026384
10	0,104471825	1,044718
11	0,066954379	0,736498
12	0,06574077	0,788889
13	0,065091301	0,846187
14	0,05356382	0,749893
15	0,066459332	0,99689
16	0,050273918	0,804383
17	0,031222939	0,53079
18	0,037355829	0,672405

19	0,023971697	0,455462
20	0,007418938	0,148379
21	0,015635708	0,32835
22	0,018506093	0,407134
23	0,014289229	0,328652
24	0,017257878	0,414189
25	0,013279095	0,331977
26	0,010246166	0,2664
27	0,010182048	0,274915
28	0,008925153	0,249904
29	0,011692833	0,339092
30	0,004489033	0,134671
32	0,016250794	0,520025
36	0,013151292	0,473447
40	0,000144333	0,005773
44	0,000442578	0,019473
<b>Número médio de Carbono no óleo</b>		<b>14,0995</b>

De posse do número médio de carbonos do óleo, utilizam-se as fórmulas de Katz-Firoozabadi para o cálculo da Temperatura de Ebulição média e do Peso Molecular médio do óleo as Equações A.29 e A.30 respectivamente. Os valores encontrados estão na Tabela A.2:

Tabela A.2- Valores médios para o óleo.

<b>Temperatura de Ebulição média do óleo [K]</b>	<b>Peso Molecular médio do óleo</b>
522,14	192